

AURA

**Untersuchungen zur
Auslaugbarkeit lang-
lebiger Radionuklide
aus Bauschutt**

AURA

Untersuchungen zur Auslaugbarkeit lang- lebiger Radionuklide aus Bauschutt

Wolfgang Durner (TU Braunschweig)
Horst-Jürgen Herbert (GRS)
Tobias Hohenbrink (TU Braunschweig)
Sascha C. Iden (TU Braunschweig)
Christian Reichelt (GRS)
Thomas Willms (GRS)
Udo Zische (GRS)

Oktober 2012

Auf beiliegender CD-ROM:

- GRS - 258
- Anhang 1 – 8

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) im Rahmen des Vorhabens StSch4571 mit dem Fkz FV 3608504571 erstellt.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH und dem Institut für Geoökologie der TU Braunschweig durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. Die hierin geäußerten Meinungen müssen nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

GRS - 258

ISBN 978-3-939355-33-5

Deskriptoren:

CFD-Codes, Kernkraftwerk, Modellentwicklung, Reaktorsicherheitsforschung, Schwere Störfälle, Sicherheitseinschluss, Simulation, Validierung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Literaturrecherche	3
2.1	Zusammenfassung der Literaturdaten	4
2.1.1	Sorption an Baustoffen	4
2.1.2	Sorption an Böden	6
2.1.3	Vergleich der Sorption an Baustoffen und Böden	8
3	Theoretische Grundlagen	11
3.1	Modellierung des ungesättigten Wasserflusses	11
3.2	Stofftransportsimulation	14
3.3	Inverse Simulation	18
3.4	K_D -Werte aus Perkolationsversuchen	19
3.5	K_D -Werte aus Batchversuchen.....	23
3.5.1	Ermittlung der K_D -Werte.....	23
3.5.2	Fehlerbetrachtung.....	24
3.5.3	Sorptionsisotherme.....	26
3.5.3.1	Freundlich-Isotherme.....	26
3.5.3.2	Langmuir-Isotherme.....	27
3.6	Thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung	28
3.6.1	Allgemeine Anmerkungen.....	28
3.6.2	Modellierung von Zementsystemen	30
4	Durchführung	33
4.1	Materialien	33
4.1.1	Baustoffe	33
4.1.2	Lösungen.....	35
4.1.2.1	Kontaminationslösung	35
4.1.2.2	Berechnungslösung – synthetisches Regenwasser	36
4.1.3	Kontamination der Materialien	36
4.2	Chemische Analytik und mineralogische Charakterisierung	36

4.3	Perkolationsversuche	38
4.3.1	Vorversuch und Simulationen für Versuchsauslegung	38
4.3.2	Versuchsaufbau, Instrumentierung und Durchführung	39
4.3.2.1	Vorbereitung der Versuchsbehälter	39
4.3.2.2	Befüllung mit Betonbruchmaterial	39
4.3.2.3	Bestimmung der Anfangswassergehalte in den Betonbruchmaterialien ...	40
4.3.2.4	Berechnung	41
4.3.2.5	Messung der Ausflussraten und Perkolatbeprobung	42
4.3.2.6	Messungen bodenhydraulischer Zustandsgrößen.....	42
4.3.3	Tracerversuch.....	43
4.3.4	Hydraulische Modellierung.....	44
4.3.5	Parameterbestimmung durch inverse Modellierung	45
4.3.5.1	Bodenhydraulische Eigenschaften.....	46
4.3.5.2	Tracertransport und Transportparameter	47
4.3.5.3	Vereinfachte Berechnung von K_D -Werten aus den Perkolationsexperimenten	49
4.3.5.4	Radionuklidausträge und Parameter des reaktiven Stofftransports.....	50
4.4	K_D -Werte aus den Batchversuchen.....	51
4.5	Batchversuche zur Radionuklidmobilisierung	52
5	Ergebnisse und Diskussion.....	53
5.1	Perkolationsversuche	53
5.1.1	Simulation des Wasserflusses und Identifikation effektiver hydraulischer Eigenschaften.....	53
5.1.1.1	Fässer mit bodenhydrologischer Instrumentierung.....	53
5.1.1.2	Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung.....	61
5.1.2	Inverse Simulation des Tracerdurchbruchs.....	65
5.1.3	Zusammenfassende Darstellung der bestimmten Parameter.....	66
5.1.4	Austräge von Radionukliden und Hauptkomponenten	72
5.1.5	Modellierung des Radionuklidaustrags	82
5.2	K_D -Wert-Bestimmungen.....	86
5.2.1	K_D -Werte aus Batchversuchen.....	86
5.2.2	K_D -Werte aus Perkolationsversuchen	87

5.2.3	Vergleichende Diskussion der K_D -Werte aus Batch- und Perkolationsexperimenten mit Literaturwerten	92
5.2.3.1	Uran.....	97
5.2.3.2	Thorium	98
5.2.3.3	Iod	99
5.2.3.4	Radium	100
5.3	Radionuklidmobilisierung unter Gleichgewichtsbedingungen	101
5.3.1	Batch-Versuche zur Bestimmung der Auslaugbarkeit von zementhaltigen Baustoffen	102
5.3.2	Modellierung der Korrosion von Schwerbeton.....	106
5.3.3	Ergebnisse der Modellierung und Vergleich mit Batchversuchen.....	108
5.3.4	Verwendbarkeit der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung für die Beschreibung des Radionuklidaustrags aus einer Bauschutthalde.....	114
6	Sensitivitätsanalysen und Szenarien des Radionuklidaustrags auf der Deponieskala	115
6.1	Radionuklidaustrag unter Annahme gesättigten Wasserflusses.....	115
6.2	Radionuklidaustrag unter wasserungesättigten Bedingungen mit dem Zwei-Regionen-Modell.....	117
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
7.1	Zielsetzung und durchgeführte Arbeiten	125
7.2	Durchführung.....	125
7.3	Ergebnisse.....	127
7.4	Fazit und Ausblick.....	130
	Literatur.....	133
	Abbildungsverzeichnis.....	145
	Tabellenverzeichnis.....	151
A	Anhang	153

1 Einleitung

Die größten Massen aller nach §29 StrlSchV freizugebenden Stoffe werden innerhalb der nächsten Jahrzehnte der Bauschutt aus dem Rückbau kerntechnischer Anlagen liefern [BfS 07]. Diese Stoffe werden z. T. wiederverwendet oder auf Deponien beseitigt. Zur Herleitung der Freigabewerte für unterschiedliche Freigabeoptionen laut Tabelle 1 Anhang II StrlSchV wurden Freisetzungen von Radionukliden aus dem Bauschutt in das Grundwasser berücksichtigt. Hierbei wurden Parametersätze (K_D -Werte) verwendet, die im Wesentlichen für Böden gelten. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die Werte von Böden wegen unterschiedlicher physikalischer, chemischer und mineralogischer Eigenschaften nicht für Baustoffe gelten. Deshalb sind entsprechende, baustoffspezifische Parameter zu ermitteln.

Ziel der Untersuchungen war es, mittels experimenteller und modelltheoretischer Untersuchung die Auslaugung von U, Th, Ra und I aus Bauschutt, der beim Rückbau von Kernkraftwerken anfällt und auf Oberflächendeponien dem natürlichen Wettergeschehen ausgesetzt ist, zu bestimmen. Durch Auslaugversuche an Bauschuttproben vorgegebener Zusammensetzung, Kontamination und Korngröße sollte das Auslaugverhalten unter realistischen meteorologischen Bedingungen (Regenmenge und -häufigkeit) ermittelt und mit Ergebnissen von Modellrechnungen verglichen werden. Zusätzlich sollten K_D -Werte der o. g. Nuklide am Bauschutt bestimmt werden und mit Literaturdaten für Baustoffe und Böden verglichen werden. In der Aufgabenbeschreibung des BfS [BfS 07] wurden folgende Teilziele definiert:

1. Literaturrecherche zum Auslaugverhalten langlebiger Radionuklide aus Baustoffen und Böden
2. Experimentelle Ermittlung der Auslaugung der Radionuklide Uran, Thorium, Radium und Jod aus Beton
3. Modellierung der Auslaugung und des Transports der Radionuklide durch den ungesättigten Bauschutt

Für die Bestimmung der K_D -Werte der Radionuklide an Baustoffen wurden Schüttelversuche und für die Ermittlung der Auslaugbarkeit der kontaminierten Baustoffe großmaßstäbliche Perkulationsversuche durchgeführt.

2 **Literaturrecherche**

Im Rahmen der Literaturrecherche wurden baustoffspezifische Sorptionsparameter für die Elemente Uran, Radium, Thorium, Jod sowie für die bei der Freimessung von Bauschutt aus kerntechnischen Anlagen eine Rolle spielenden Elemente Cäsium, Nickel, Kobalt, Eisen sowie potenzielle weitere für die Freimessung in Frage kommende Elemente Americium und Plutonium ermittelt.

Die vorliegende Studie (Anhang 1) ist das Ergebnis einer Recherche, die mit dem Programm „Scifinder“ zum Thema „Sorptions an Zement- und Betonmaterialien“ sowie zum Thema „Sorptions an Böden“, mit Schwerpunkt auf die obengenannten Elemente, durchgeführt wurde. Die relevante Literatur bis 2008 ist dabei erfasst worden. Nach der Entfernung von Duplikaten und nicht relevanten Artikeln blieben etwa 150 Literaturstellen zum Thema Sorptions an Baumaterialien und 580 Literaturstellen zum Thema Böden übrig. Von diesen wurden nach Durchsicht der Abstracts 168 Artikel beschafft und ausgewertet.

Die Studie umfasst 66 Text- und 165 Tabellenseiten. In einem einleitenden Kapitel werden die Grundlagen der Sorption dargestellt. Die wichtigen Parameter werden genannt, die bei der Messung von Verteilungskoeffizienten benötigt werden und es wird auf die Problematik des Vergleichs von Ergebnissen aus Sorptionsversuchen eingegangen. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einer kurzen Diskussion über die Bezeichnung von Verteilungskoeffizienten.

Es folgt ein Kapitel zu Baumaterialien mit bauchemischen Grundlagen, mit den Spezifika der Sorption an zementhaltigen Stoffen und den in der Literatur gefundenen Verteilungskoeffizienten an Baumaterialien. Verteilungskoeffizienten an Baumaterialien wurden für die Elemente Iod, Radium, Thorium, Uran (IV und VI), Cäsium, Eisen, Kobalt, Nickel, Americium und Plutonium zusammengestellt. Ein weiteres Kapitel befasst sich mit den gleichen Aspekten und der Sorption der gleichen Elemente an Böden, Gesteinen und Mineralen.

Im Kapitel Literatur werden alle ausgewerteten Literaturstellen aufgeführt. In zwei umfangreichen Tabellen werden die ausgewerteten Sorptionsversuche aus der Literatur beschrieben. Angegeben werden die Bezeichnung des Sorbentmaterials, Art und Zusammensetzung und zu jedem Material, die Charakterisierung des Sorbents (Korngröße, spezifische Oberfläche, Lagerung, Herstellungsalter, Wasser-Zementverhältnis),

die Randbedingungen bei den Sorptionsversuchen (Hintergrundelektrolyt, pH, Fest-Flüssig-Verhältnis, Nuklidkonzentration, Versuchsdauer und Temperatur), die Ergebnisse der Sorptionsversuche (Art des angegebenen Verteilungskoeffizienten, K_D oder R_D , der dazugehörige Zahlenwert in m^3/kg mit den Abweichungen nach unten und nach oben sowie die Literaturstelle).

Im Kapitel Zusammenfassung wird ein Fazit der Auswertung der Sorption der o. g. Elemente an Baustoffen und an Böden gezogen und ein Vergleich der Sorption an den unterschiedlichen betrachteten Stoffen vorgenommen.

2.1 Zusammenfassung der Literaturdaten

Hier wird das Kapitel Zusammenfassung aus der Literaturstudie (siehe Anhang 1) wiedergegeben.

2.1.1 Sorption an Baustoffen

Allgemein stellen die Betonzusammensetzung bzw. die Zementart (z. B. Tonerdezement, Portlandzement) und die Art der Zuschläge die wichtigsten Parameter für die Größe des Adsorptionskoeffizienten dar. Des Weiteren ist das Alter des Baumaterials wichtig. Die im Anhang 1 in der Tabelle 1 enthaltenen Daten betreffen, neben frischen CSH-Phasen meist relativ frischen bzw. bis zu 10 Monate alten Beton, aber auch 70 Jahre alten Beton. In den Untersuchungen einiger Autoren wurde Beton künstlich durch mehrfaches Waschen bzw. hydrothermale Behandlung gealtert, wobei unklar ist, welchem Alter der Beton nach diesen Prozeduren entspricht. Eine Veröffentlichung, in der ein Beton hohen Alters als Sorbent verwendet wurde, der nicht den Klimaeinflüssen ausgesetzt war, konnte nicht ermittelt werden.

Die K_D -Werte der Sorption des Iods an Baustoffen sind allgemein sehr gering ($< 0,1 \text{ m}^3/\text{kg}$) und erreichen in keinem Fall $1 \text{ m}^3/\text{kg}$. Mit einer Ausnahme (dem zementhaltigen Versatzmaterial von NIREX [BAK 94]) übersteigen die Verteilungskoeffizienten der Sorption von Iod bei auf Portlandzement basierenden Baustoffen nicht den Wert $R_D = 0,2 \text{ m}^3/\text{kg}$. Dieser Wert wird auch für die Sorption an Zementen auf Tonerdebasis bei erhöhtem Kalziumsulfat-Anteil erreicht. Die Modellierbarkeit der Sorptions- und Diffusionsexperimente mit Iod scheint problematisch. Die durch die Modelle berechneten Adsorbatmengen fielen in allen Fällen geringer aus, als die experimentell erhaltenen.

Dies spricht dafür, dass neben der Adsorption noch andere Prozesse wirksam sind. Auch die experimentell gefundene Zeitabhängigkeit der Sorption scheint nur eingeschränkt modellierbar zu sein, wenngleich die erhaltenen Kurven nicht immer eindeutig von fehlerhaften Messungen zu unterscheiden sind. Es ist von einer weitgehenden, jedoch möglicherweise nicht vollständigen, Desorption auszugehen.

Bei Radium hängt der R_D -Wert von der Kalziumkonzentration auf der Betonoberfläche ab. Im Experiment wird bei frischem Zement ein geringer Sorptionskoeffizient im Bereich 0 bis $0,5 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet. Nach Auslaugung des Kalziums steigt der R_D -Wert auf bis zu max. $17 \text{ m}^3/\text{kg}$. Eine Aussage zur Desorption lässt sich für Radium nicht treffen, da nicht klar ist, ob der Vorgang eine Adsorption (und damit reversibel) oder eine Chemisorption ist.

Thorium weist eindeutig den höchsten Verteilungskoeffizienten auf, der sehr wahrscheinlich ein echter Adsorptionskoeffizient (K_D) ist. Es werden, insbesondere abhängig vom pH-Wert und der Anwesenheit von Hydrogencarbonat, für Zement Werte von $0,1$ bis $100 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet. Da die Adsorption am Baumaterial reversibel ist, wird das Thorium auf lange Sicht wieder vollständig desorbiert.

In den meisten Fällen werden im Experiment für Uran in oxidierendem Milieu R_D -Werte ermittelt, die zwischen 1 und $10 \text{ m}^3/\text{kg}$ liegen, teilweise aber auch nur bei $0,4 \text{ m}^3/\text{kg}$. Für Uran sind die R_D -Werte damit etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner als beim Thorium. Die von [POI 04] und [BRO 90] gefundenen höheren R_D -Werte betreffen künstlich gealterten Beton. Da es sich nur zum Teil um eine Adsorption handelt, wird keine vollständige Desorption auftreten. [MOR 87] haben im Experiment eine etwa 70 %-ige Desorption beobachtet. Die Vollständigkeit wird jedoch von den jeweiligen, genauen Reaktionsbedingungen abhängen, wobei ein hoher pH-Wert und Hydrogencarbonatanteil wie beim Thorium die Desorption begünstigen.

Die Sorption von Cäsium hängt von der Zusammensetzung des Zementes bzw. von dessen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ab. Angesichts der sich widersprechenden Ergebnisse lässt sich aber nicht entscheiden, in welcher Weise dies erfolgt. Allgemein scheinen die Verteilungskoeffizienten der Sorption von Cäsium an Zement im Bereich von 0 bis $0,1 \text{ m}^3/\text{kg}$ zu liegen [AGG 00], [ALL 83]. [NOS 01] haben jedoch, in Abhängigkeit vom Ca/Si -Verhältnis, auch K_D -Werte im Bereich von $3 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet. Des Weiteren werden sie anscheinend beim Beton durch bestimmte Zuschläge (die mafische Verbindungen enthalten) signifikant erhöht.

Die Sorption von Nickel scheint unter verschiedenlichen Auflösungs- bzw. Umlösungserscheinungen [WIE 00] abzulaufen. Auch hier sind die Ergebnisse zum Teil widersprüchlich. Die Sorptionskoeffizienten nehmen von Werten von etwa $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ zu Beginn auf etwa $0,2 \text{ m}^3/\text{kg}$ nach einigen Wochen ab. Entscheidend ist auch hier die Lösungszusammensetzung der desorbierenden Lösung. Der Einfluss des pH-Wertes dürfte gegenüber anderen Einflüssen dominieren.

Zum Eisen liegen zwar keine Publikationen mit K_D -Werten vor, aber auch hier ist der pH-Wert sicherlich maßgeblich. Wie beim Nickel sollten die in Frage kommenden Komplexbildner (Carbonat) weniger bedeutsam sein, vor allem besteht nicht die Gefahr der Bildung von Hydroxokomplexen im alkalischen Bereich. Kobalt sollte sich von Nickel im Wesentlichen durch die leichtere Bildung der dreiwertigen Spezies im alkalischen Bereich unter Sauerstoffeinfluss unterscheiden. Mangels Angaben zu den sich bildenden Spezies auf der Zementoberfläche lässt sich keine Aussage zur Desorbierbarkeit machen. Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Kobalt und Nickel an Baustoffen konnten nicht ermittelt werden.

Americium und Plutonium haben vergleichsweise hohe Sorptionskoeffizienten auf Zement und Beton. Für Plutonium werden in der Regel Werte zwischen 1 und $50 \text{ m}^3/\text{kg}$ angegeben, jedoch werden teilweise auch deutlich größere Werte beobachtet ($K_D = 810 \text{ m}^3/\text{kg}$).

Verteilungskoeffizienten der Sorption von Americium an Baustoffen liegen teilweise bei $0,1$ bis $1 \text{ m}^3/\text{kg}$, im Allgemeinen sind sie aber deutlich größer ($K_D = 1$ bis $100 \text{ m}^3/\text{kg}$). Die von [MOR 87] gefundene Desorbierbarkeit von an Zement sorbiertem Americium (50 %) ist deutlich höher als die von Plutonium (10 %). Die Anzahl der Untersuchungen ist jedoch geringer als bei Uran und Untersuchungen der in oder auf der Zementphase vorliegenden Spezies konnten nicht gefunden werden, so dass eine Vorhersage schwierig ist.

2.1.2 Sorption an Böden

Vom mineralogischen Standpunkt aus lassen sich K_D -Werte der Böden letztlich überwiegend auf die Verteilungskoeffizienten der in den jeweiligen Böden vorhandenen Minerale (bzw. Tonminerale) zurückführen. Die Literaturstudie zeigt jedoch, dass die Einflüsse vielfältig sind und neben dem pH-Wert, der Ionenaustauschkapazität und die spezifische Oberfläche als wichtige Größen auch die mikrobiellen Einflüsse sowie or-

ganische Materialien eindeutig bei der Betrachtung mit einbezogen werden müssen. Die Daten sind im Anhang 1 in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Sorptionskoeffizienten von Iod an den von [YOS 98] untersuchten Böden variieren von Werten nahe Null bis zu $10,2 \text{ m}^3/\text{kg}$. Dabei werden zum Teil kleinere Verteilungskoeffizienten nach Hitzesterilisation beobachtet, was auf den Einfluss von Mikroorganismen hinweist. Sandige Proben ergeben nur geringe K_D -Werte. Von [FRI 78] wird damit übereinstimmend praktisch keinerlei Rückhaltevermögen von den meisten Mineralen und Gesteinen beobachtet. Alle gemessenen K_D -Werte liegen unterhalb von $0,5 \text{ m}^3/\text{kg}$, die meisten jedoch sogar unter $0,01 \text{ m}^3/\text{g}$. Für Tonminerale Kaolinit und Illit, oder auch Gemischen wie Bentonit, werden von [ALL 84] Werte zwischen $0,01$ und $0,2 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet. Diese Werte variieren jedoch in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Feststoff-Lösungsmittel-Verhältnis.

Zum Radium gibt es nur eine relativ geringe Anzahl von Publikationen. Die Verteilungskoeffizienten sind gemäß [TAC 01] im Allgemeinen bei Tonmineralen größer als $K_D = 0,1 \text{ m}^3/\text{kg}$ und können bis zu $K_D = 10 \text{ m}^3/\text{kg}$ reichen. Wie [TAC 01] finden auch [WAN 93] zum Teil hohe bis sehr hohe K_D -Werte ($K_D > 2 \text{ m}^3/\text{kg}$). Der prinzipielle Mechanismus ist offenbar Ionenaustausch und hängt damit deutlich von der Zusammensetzung des jeweiligen Bodens ab.

Die Sorption von Uran an Böden ist von mehreren Bestandteilen abhängig. So werden signifikante Korrelationen der K_D -Werte zum Humusgehalt als auch zum Tongehalt gefunden. Auch hier ist die Adsorption an sandigen Böden bzw. Quarz praktisch Null. Die Verteilungskoeffizienten für Tonminerale erreichen zwar durchaus Werte von $2 \text{ m}^3/\text{kg}$, aber sie sind entsprechend dem komplexen Sorptionsmechanismus und der Neigung des Urans Carbonatkomplexe zu bilden, deutlich vom pH-Wert und dem Hydrogencarbonatgehalt der Sorptivlösung abhängig und liegen dann im Bereich von $0,1$ bis $1 \text{ m}^3/\text{kg}$. [AKÇ 96] beobachten jedoch deutlich kleinere Werte von $K_D < 0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$, wobei die Ursache unklar ist. Ein mikrobieller Einfluss ist aufgrund der Ergebnisse von [CHO 05] nicht auszuschließen.

Thorium verhält sich ähnlich wie Uran. Die Sorption korreliert deutlich mit dem Gehalt an organischen Stoffen [XU 06] sowie Tonmineralen. Die K_D -Werte liegen in der gleichen Größenordnung und werden durch ähnliche Parameter beeinflusst.

Cäsium wird im Boden gemäß [MIN 04] schnell und selektiv gebunden. Dabei spielen Tonminerale eine wichtige Rolle und es werden K_D -Werte über $0,3 \text{ m}^3/\text{kg}$ erreicht. [STR 99] berichten von in-situ-Werten, die deutlich über $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ ($9 - 200 \text{ m}^3/\text{kg}$) liegen.

Zur Sorption von Eisen an Böden liegen so wenig Publikationen vor, dass keine repräsentativen K_D -Werte angegeben oder allgemeine Aussagen gemacht werden können. Von [FOR 73] wird ein K_D -Wert von etwa $0,3 \text{ m}^3/\text{kg}$ angegeben, dagegen berichten [PLA 06] von Werten im Bereich von $0,03 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Die Oberfläche und der pH-Wert scheinen sowohl die wichtigsten Einflüsse bei der Sorption des Nickels [ESC 98] als auch des Kobalts [BAN 93] zu sein. Gemäß [ATA 99] hat auch der Ionenaustausch bei Nickel einen nicht vernachlässigbaren Einfluss. [BAN 93] findet bei Kobalt nur eine relativ geringe Korrelation zur Ionenaustauschkapazität. Eine wichtige Rolle spielt vermutlich in beiden Fällen auch hier die Anwesenheit organischer Stoffe, wie diese von [BAN 93] für Kobalt aufgezeigt wird. Die K_D -Werte von Kobalt variieren zwischen $K_D = 0,01$ und etwa $0,7 \text{ m}^3/\text{kg}$. Für Eisen wurden Werte von $K_D = 0,03$ und $0,3 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet. Damit liegen die Werte von Eisen, Kobalt und Nickel alle im gleichen Bereich, wie dies auch zu erwarten ist.

Von [MOR 87] werden sowohl für Americium als auch Plutonium relativ hohe K_D -Werte von $0,44$ bis $4 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet, die repräsentativ sein sollten. Aufgrund der Existenz von Carbonato-, Hydroxo- und auch Sulfatokomplexen bei den Aktiniden ist wie bei Uran und Thorium mit einer deutlichen pH-Abhängigkeit sowie der Bildung von Komplexen in Abhängigkeit vom Sorptivmedium zu rechnen. Mit einem maximalen Sorptionskoeffizienten ist bei einem pH-Wert zwischen 6 bis 7 zu rechnen, darunter und darüber verringern sich die K_D -Werte.

2.1.3 Vergleich der Sorption an Baustoffen und Böden

Die Variabilität der K_D -Werte der Sorption von Iod an Böden ist, wohl bedingt durch den Einfluss organischer Substanzen und Mikroorganismen, verglichen mit der an Baustoffen deutlich größer. Bei keinem Baustoff werden Werte über $1,0 \text{ m}^3/\text{kg}$ gemessen, bei Böden jedoch schon [YOS 98].

Radium weist sowohl in Böden als auch an Baustoffen relativ hohe Verteilungskoeffizienten auf, die je nach Anwesenheit von kompetitiven Ionen sowie anwesenden Mine-

ralen bzw. Ionenaustauschern (Baryt, Tonminerale) deutlich variieren. Der prinzipielle Sorptionsmechanismus ist in beiden Fällen Ionenaustausch.

Aktinide ergeben sowohl für Böden als auch für Baustoffe relativ hohe Sorptionskoeffizienten im Experiment ($K_D > 0,1 \text{ m}^3/\text{kg}$, oft größer $1 \text{ m}^3/\text{kg}$), die sich zeitabhängig noch zu erhöhen scheinen. Dabei ist die Desorption stets geringer als 100 %, variiert jedoch, gemäß [MOR 87], innerhalb der verschiedenen Aktinide (Uran: 70 %, Pu: 10 % etc.).

Bei Eisen, Kobalt und Nickel bewirkt eine Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich sowohl bei Böden als auch bei Zement eine Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten.

Während in Böden häufig Ionenaustausch eine Rolle spielt (Nickel, Kobalt), kommt es bei Zement zum Teil zur Bildung von definierten Festphasen. Der höhere pH-Wert von Zement stabilisiert die Löslichkeitsbestimmende Spezies besser als Böden. Eine allgemeine Aussage zur Sorption an Böden lässt sich jedoch nicht machen.

Die chemischen Bestandteile des Betons sichern gegenüber Böden einen höheren pH-Wert, der bei vielen Schwermetallen die Existenz der leichter sorbierbaren, schwerlöslichen Metallspezies gegenüber den leichter löslichen Spezies begünstigt.

Während für die Sorption von Iod an Böden deutlich variierende Sorptionskoeffizienten zwischen $K_D = 0,0 \text{ m}^3/\text{kg}$ und häufig $K_D = 5,59 \text{ m}^3/\text{kg}$ gefunden werden, wird für die Sorption an Zement zumeist ein Wert zwischen $K_D = 0 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $K_D = 0,03 \text{ m}^3/\text{kg}$ bzw. maximal $0,3 \text{ m}^3/\text{kg}$ gemessen. Desgleichen werden bei der Sorption von Cäsium an Böden K_D -Werte von $0,001$ bis $8 \text{ m}^3/\text{kg}$ ermittelt, für die Sorption an Zement aber nur von $0,001$ bis $0,85 \text{ m}^3/\text{kg}$, wenn man künstlich gealterte Betone und Spezialbetone weglässt. Für die Sorption von Thorium, Americium und Plutonium an Zement wird meist ein K_D -Wert über $K_D = 0,1 \text{ m}^3/\text{kg}$, bzw. häufig sogar deutlich über $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ gefunden. Unter den Aktiniden variiert Uran am meisten, es werden für die Sorption an Baustoffen Werte von $K_D = 0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$ bis $K_D > 150 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet, bei Böden jedoch variieren die Werte von $K_D = 0 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $1,738 \text{ m}^3/\text{kg}$. Dies zeigt, dass die Verwendung gleicher K_D -Werte für die Sorption an Zement und die an Böden zwar möglicherweise für Thorium, Americium und Plutonium, eventuell auch für Uran, aber nur schwer für die Elemente Cäsium und Iod zu rechtfertigen ist.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Modellierung des ungesättigten Wasserflusses

Im Rahmen des Projektvorhabens wurden Perkolationsexperimente an mit Betonbruchmaterial gefüllten Versuchssystemen durchgeführt. Die Versuche wurden unter instationären Bedingungen realisiert, was eine zeitliche und räumliche Variabilität des Wassergehalts bedingt. Für die Simulation des Radionuklidtransports in den Versuchsbehältern ist eine Simulation des ungesättigten Wasserflusses zwingend erforderlich. Aus diesem Grund werden die theoretischen Grundlagen der Simulation des transienten Wasserflusses in variabel gesättigten porösen Medien in diesem Abschnitt kurz zusammengestellt. Einen umfassenderen einführenden Überblick geben die bodenphysikalischen Lehrbücher von [JUR 04], [KUT 94] oder [HIL 96]. Wir verwenden in diesem Bericht bewusst Einheiten für die bodenphysikalischen Variablen, welche die intuitive Auffassung begünstigen und weichen daher von SI-Einheiten ab.

Das Standardmodell für die Beschreibung des variabel gesättigten Wasserflusses ist die Richardsgleichung (RG, [DAM 04]). Für den eindimensionalen Fluss kann diese abgeleitet werden aus der Kombination der Kontinuitätsgleichung mit dem Buckingham-Darcy-Gesetz. Die Kontinuitätsgleichung in einer räumlichen Dimension lässt sich schreiben als

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} + s_w \quad (3.1)$$

mit dem volumetrischen Wassergehalt θ [cm cm⁻¹], der volumetrischen Wasserflussdichte ρ [cm d⁻¹], dem Senkenterm für das Bodenwasser s_w [d⁻¹], der z. B. die Wurzelwasseraufnahme durch Pflanzen quantifiziert, der Zeit t [d] und der Ortskoordinate z [cm]. Die z -Achse verlaufe positiv nach oben. Das Buckingham-Darcy-Gesetz in einer Dimension lautet

$$q = -K(h) \left(\frac{dh}{dz} + 1 \right) \quad (3.2)$$

mit dem Matrixpotenzial h [cm] und der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeitsfunktion $K(h)$ [cm d⁻¹]. Der Summand 1 in der Klammer entspricht dem Gradienten des Gravitationspotenzials, wenn man das Bodenwasserpotenzial auf das Gewicht von Wasser

bezieht und somit in der Dimension Länge ausdrückt. Die Kombination der Gleichungen (3.1) und (3.2) liefert die Richardsgleichung in ihrer sogenannten gemischten Form

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{dh}{dz} \right) \right]_{S_w} \quad (3.3)$$

welche man unter Nutzung der spezifischen Wasserkapazität $C(h)$ [cm^{-1}], definiert als

$$C(h) = \frac{\partial \theta}{\partial h} \quad (3.4)$$

zur Richardsgleichung in der sogenannten Potentialform umformen kann

$$C(h) = \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{dh}{dz} + 1 \right) \right]_{S_w} \quad (3.5)$$

Die Richardsgleichung in der durch Gleichung (3.5) gegebenen Form vernachlässigt Gradienten im osmotischen, Auflast- und pneumatischen Potenzial und setzt voraus, dass das poröse Medium rigide und die Gasphase im porösen Medium unbegrenzt mobil ist. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass Gleichgewichtsbeziehungen zwischen dem Wassergehalt und der hydraulischen Leitfähigkeit mit dem Matrixpotenzial bestehen, die auch unter Bedingungen des transienten Flusses instantan erreicht werden. Alle hier getroffenen Annahmen stellen in der bodenphysikalischen Forschung und bei der Bearbeitung angewandter Fragestellungen den Standardfall dar.

Die Richardsgleichung ist eine nichtlineare partielle Differenzialgleichung, die in der überwiegenden Mehrheit der Fälle numerisch gelöst werden muss. Die numerische Lösung der Gleichung ist anspruchsvoll, da die Funktionen $C(h)$ und $K(h)$ nichtlinear sind und in ihrem Wertebereich über mehrere Größenordnungen schwanken. Diese starken Schwankungen treten bereits auf, wenn sich der Wassergehalt des porösen Mediums nur um wenige Volumenprozent ändert. Dies ist der fundamentale Unterschied zum gesättigten Wasserfluss in porösen Medien, in denen sich der Wassergehalt in typischen Schwankungsbereichen des Potenzials nicht ändert und hydraulische Leitfähigkeit und Speicherkoeffizient weitestgehend konstant sind. Zusätzlich zu $C(h)$ und $K(h)$ schwankt auch das Matrixpotenzial h unter Freilandbedingungen über mehrere Größenordnungen. Aus diesem Grund definiert man den pF -Wert als dekadischen Logarithmus des Absolutbetrags des Matrixpotenzials in der Einheit [cm] und ist so in der

Lage, das Matrixpotenzial logarithmisch darzustellen. Der pF -Wert nimmt Werte zwischen $-\infty$ (vollständig gesättigt) bis $+7$ (ofentrocken) an. Zur Lösung von Gleichung (3.5) sind die bodenhydraulischen Funktionen $C(h)$ und $K(h)$ in dem für das gegebene Problem relevanten Bereich des Matrixpotenzials h erforderlich. In der Praxis werden die Funktionen parametrisiert, d. h. durch relativ simple mathematische Gleichungen mit relativ wenigen Parametern beschrieben. Die Bestimmung der bodenhydraulischen Funktionen vereinfacht sich dann zur Bestimmung dieser bodenhydraulischen Parameter. Das mit Abstand am häufigsten angewendete Modell für die Beschreibung der bodenhydraulischen Funktionen ist das Modell von van Genuchten (1980), welches die Retentionsfunktion durch die Gleichung

$$\theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left[1 + (-\alpha h)^n \right]^{-m} \quad (3.6)$$

beschreibt. In Gleichung (3.6) sind θ_r der sogenannte Residualwassergehalt, θ_s der Wassergehalt bei Sättigung, $\alpha [m^{-1}]$ ist ein Formparameter, der mit dem Reziprokwert des Lufteintrittspunkts des porösen Mediums in Beziehung steht, $n [-]$ ist ein Formparameter, der die Breite der Porengrößenverteilung beschreibt, und $m [-]$ ist ein Formparameter, der im Regelfall nach der Beziehung $m = 1 - 1/n$ mit n gekoppelt wird. Da die Messung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit sehr zeitaufwendig ist, behilft man sich in der Regel durch den Einsatz sogenannter Porenbündelmodelle. Diese leiten die Funktion $K(h)$ aus der in der Retentionsfunktion enthaltenen Information über die Porengrößenverteilung unter vereinfachenden Annahmen her. Hierbei ist der große Vorteil der Nebenbedingung $m = 1 - 1/n$, dass das Einsetzen der Retentionsfunktion nach van Genuchten in das Porenbündelmodell nach [MUA 76] in einer geschlossenen Lösung des Mualem-Integrals resultiert, wodurch sich die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeitsfunktion schreiben lässt als

$$K(S_e) = K_s S_e^\tau \left[1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2, \quad (3.7)$$

mit der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit $K_s [cm d^{-1}]$ und der effektiven Sättigung des porösen Mediums in Abhängigkeit vom Matrixpotenzial

$$S_e(h) = \frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}. \quad (3.8)$$

Die hydraulischen Parameter können durch Anpassung (Fitten) an Messdaten bestimmt werden. Zu diesem Zweck gibt es verschiedene Methoden im Labor und im Feld [DUR 05]. Die im Hinblick auf die Anfangs- und Randbedingungen flexibelste und zugleich in vielen Fällen zeiteffizienteste Methode ist die inverse Modellierung. Sie kombiniert eine numerische Lösung der Richardsgleichung mit Messdaten, die an einem bodenhydrologischen System beobachtet werden. Durch Optimierung der bodenhydraulischen Parameter wird eine bestmögliche Übereinstimmung von Simulation und Beobachtung erzielt, wobei in der überwiegenden Mehrheit der Fälle iterative Verfahren der nichtlinearen Regression anzuwenden sind. Auf größeren Skalen und für heterogene Systeme ist die inverse Modellierung das Schlüsselwerkzeug zur Bestimmung effektiver hydraulischer Eigenschaften [DUR 08] und das Mittel der Wahl für die sogenannte inverse Hochskalierung (inverse upscaling, [VER 07]). Die für die Lösung der Richardsgleichung erforderlichen Anfangs- und Randbedingungen werden für den Fall der Perkolationsexperimente im Abschnitt 4.3 beschrieben.

3.2 Stofftransportsimulation

Das Standardmodell für die Simulation des Transports gelöster, reaktiver Stoffe in porösen Medien ist die Konvektions-Dispersions-Gleichung (convection dispersion equation, kurz CDE, [VAN 04]). Für den Fall der Gleichgewichtssorption (sogenannte *local equilibrium assumption*, kurz LEA) schreibt man die CDE als

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c + \rho_b s) = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \theta \frac{\partial c}{\partial z} - qz \right], \quad (3.9)$$

mit der gelösten Konzentration c [$\mu\text{g cm}^{-3}$] (die Masseneinheit für den betrachteten Stoff kann hier frei gewählt werden), der trockenen Lagerungsdichte des porösen Mediums ρ_b [g cm^{-3}], der sortierten oder Festphasenkonzentration s [$\mu\text{g g}^{-1}$] und dem effektiven Dispersionskoeffizienten D [$\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$], welcher die Prozesse der hydrodynamischen Dispersion und der molekularen Diffusion zusammenfassend beschreibt und nach der Gleichung

$$D = \lambda |v| + \xi(\theta) D_m \quad (3.10)$$

berechnet wird. In Gleichung (3.10) sind: λ [cm] die Dispersionslänge (auch: Dispersivität), v [cm d^{-1}] die mittlere Porenwasserfließgeschwindigkeit, d. h. der Quotient aus volumetrischer Wasserflussdichte und volumetrischem Wassergehalt, $\xi(\theta) < 1$ [-] der sog.

Tortuositätsfaktor, z. B. nach [MIL 61], welcher die Reduktion der Diffusion im porösen Medium gegenüber der Diffusion in freier Lösung beschreibt, und D_m [cm² d⁻¹] der Diffusionskoeffizient des betrachteten Elements oder der gelösten Spezies in freier Lösung. Gleichung (3.9) beschreibt den konvektiv-dispersiven Stofftransport durch ein poröses Medium für eine beliebige Sorptionsisotherme und instationären Wassertransport. Für den Fall einer linearen Sorptionsisotherme mit dem Verteilungskoeffizienten K_D [cm³ g⁻¹] lässt sich Gleichung (3.9) schreiben als

$$\frac{\partial}{\partial t}[(\theta + \rho_b K_D)c] = \frac{\partial}{\partial c} \left[D\theta \frac{\partial}{\partial z} - qc \right] \quad (3.11)$$

Nimmt man zusätzlich stationären Wasserfluss (q ist konstant mit der Tiefe) und homogenen Boden (θ , ρ_b , K_D , λ und ξ konstant mit der Tiefe) an, so lässt sich die CDE vereinfachen zu

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (3.12)$$

und unter bestimmten Anfangs- und Randbedingungen analytisch lösen. In Gleichung (3.12) reflektiert der Retardationsfaktor R [-] die Sorption der betrachteten Substanz. Er ist definiert als

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_D \quad (3.13)$$

Die für die Auswertung von Stofftransportexperimenten und vereinfachte Simulationen im Feldmaßstab erforderlichen analytischen Lösungen von Gleichung (3.12) sind in der Software CXTFIT [TOR 99] programmiert, welche eine Komponente des Programmpakets STANMOD [SIM 09a] ist.

Für den Fall einer nichtlinearen Sorptionsisotherme ist der Retardationsfaktor von der Konzentration in der Lösung abhängig, da der Verteilungskoeffizient ebenfalls mit der Konzentration variiert. Es gilt

$$R(c) = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial s}{\partial c} \quad (3.14)$$

und die CDE wird nichtlinear und muss numerisch gelöst werden. Selbiges gilt, wenn eine der oben getroffenen Annahmen (Stationarität und Homogenität) nicht erfüllt ist. Numerische Simulationsmodelle sind heute standardmäßig in der Lage, sowohl den Wasserfluss als auch den Stofftransport simultan numerisch zu lösen. Wenn die Konzentrationsverteilung im System keinen Einfluss auf die hydraulischen Prozesse hat, werden in jedem Zeitschritt zunächst die Richardsgleichung und anschließend die CDE numerisch gelöst.

Die Anwendung der CDE in der obigen Form setzt zusätzlich voraus, dass der gesamte wassergefüllte Porenraum am konvektiv-dispersiven Transportprozess beteiligt ist. Ist dies nicht der Fall, d. h. wird der betrachtete Stoff bevorzugt in Regionen relativ hoher Mobilität transportiert, muss das Transportmodell erweitert werden. In der bodenphysikalischen Literatur gibt es grundsätzlich zwei Modellkonzepte, welche den Transport in bevorzugten Fließbahnen (*preferential flow*) modellieren: den sog. *dual porosity* Ansatz und den *dual permeability* Ansatz [GER 93], [SIM 03]. Im Rahmen des Projektvorhabens wurde mit dem *dual porosity* Ansatz nach [GEN 76] gearbeitet. Die Anwendung des *dual permeability* Ansatzes erfordert zahlreiche Modellparameter und sehr aufwendige Experimente zu deren Bestimmung und wurde daher nicht verfolgt. Der von uns verwendete *dual porosity* Ansatz ist das sogenannte Mobil-Immobil-Modell (MIM) und wird im Folgenden kurz vorgestellt. In der Literatur wird das Modell häufig auch mit dem Begriff Zwei-Regionen-Modell (two-region model) benannt.

Das poröse Medium wird konzeptionell in zwei Kompartimente aufgeteilt, eines mit mobilem und eines mit immobilem Wasser. Der volumetrische Wassergehalt ist die Summe der volumetrischen Wassergehalte in den beiden Kompartimenten

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} . \quad (3.15)$$

Die Festphasenkonzentration wird auf die beiden Kompartimente nach der Gleichung

$$s = f s_m + (1 - f) s_{im} \quad (3.16)$$

aufgeteilt. Hierbei ist f [-] der relative Anteil der Sorptionsplätze in der mobilen Region, $(1 - f)$ ist der relative Anteil der Sorptionsplätze in der immobilen Region und s_m und s_{im} [mg kg^{-1}] sind die Festphasenkonzentrationen in den beiden Regionen. Für einen sorbierenden Stoff formuliert man die Stofftransportgleichung, indem man über das Ge-

samtvolumen des Systems bilanziert und den konvektiv-dispersiven Transport ausschließlich in der mobilen Phase zulässt

$$\frac{\partial}{\partial t} [\theta_m c_m + \theta_{im} c_{im} + \rho_b f s_m + \rho_b (1-f) s_{im}] = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_m \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial z} - q c_m \right]. \quad (3.17)$$

Die Porenwasserfließgeschwindigkeit in der mobilen Region v_m [cm d⁻¹] steht mit der volumetrischen Wasserflussdichte in folgender Beziehung

$$q = v \cdot \theta = v_m \cdot \theta_m \quad (3.18)$$

und der effektive Dispersionskoeffizient in der mobilen Region ist analog definiert als

$$D_m = D \frac{\theta}{\theta_m}. \quad (3.19)$$

Die für das MIM durch Gleichung (3.17) gegebene Transportgleichung enthält die vier Variablen c_m , c_{im} , s_m , s_{im} und ist somit nicht eindeutig zu lösen. Die Zusammenhänge zwischen den jeweiligen Konzentrationen in der flüssigen Phase und an der festen Phase werden durch eine Sorptionsisotherme festgelegt, die im Regelfall als identisch für beide Regionen angenommen wird um die Anzahl der Modellparameter zu reduzieren. Für den langsamen, diffusiven Transport zwischen den beiden Regionen macht man im einfachsten und am häufigsten verwendeten Fall einen Ansatz erster Ordnung, d. h. man nimmt an, dass der Stofffluss zwischen den beiden Regionen durch die Differenz der Konzentrationen c_m und c_{im} angetrieben wird

$$\frac{\partial}{\partial t} [\theta_{im} c_{im} + \rho_b (1-f) s_{im}] = \bar{\omega} (c_m - c_{im}) \quad (3.20)$$

mit dem Austauschparameter $\bar{\omega}$ [d⁻¹]. Das MIM ist durch die Gleichungen (3.17) und (3.20) gegeben. Unter Annahme eines homogenen porösen Mediums, stationären Wasserflusses und linearer Sorption lassen sich diese Gleichungen weiter vereinfachen und analytisch lösen. Für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen wurden analytische Lösungen hergeleitet [GEN 76], [GEN 89], die in der Software CXTFIT [TOR 99] implementiert sind.

Das hier beschriebene Zwei-Regionen-Modell simuliert lediglich den Stoffaustausch zwischen den Regionen. Der Austausch von Wasser zwischen den Regionen kann nicht simuliert werden, d. h. das Wasser kann nicht von einer Region in die andere fließen. Der immobile Wassergehalt ist zeitlich konstant und schwankt auch nicht, wenn der Wassergehalt in der mobilen Region sich ändert. Ist der Wasserfluss instationär, kann der Wasser- und Stofftransport nur simuliert werden, wenn der volumetrische Wassergehalt θ zu keinem Zeitpunkt geringer wird als der immobile Wassergehalt θ_{im} . Im Prinzip könnte man dieses Problem beheben, indem man den immobilen Wassergehalt als zeitlich konstanten relativen Anteil des Gesamtwassergehalts definiert [ZUR 96]. Dieser Ansatz hat sich jedoch in der Bodenphysik bislang nicht durchgesetzt und wird auch vom Programmpaket Hydrus-1D nicht unterstützt.

3.3 Inverse Simulation

Eine wichtige Voraussetzung für die Modellierung des Wasser- und Stofftransports in variabel gesättigten porösen Medien ist die Wahl adäquater Modellparameter. Diese umfassen die Parameter des Wasserflusses, z. B. die Parameter des van Genuchten/Mualem Modells der bodenhydraulischen Eigenschaften und die Parameter des Stofftransports wie die Dispersionslänge, die mittlere Porenwasserfließgeschwindigkeit bzw. der am Stofftransport teilnehmende Wassergehalt und den Retardationsfaktor, wenn Sorption stattfindet. Wird der Stofftransport mit dem MIM-Ansatz simuliert, müssen zusätzlich der immobile Wassergehalt, der Anteil der Sorptionsplätze in der mobilen Region (nur wenn Sorption stattfindet) und der Austauschparameter ω mit für das System repräsentativen Werten versehen werden. Häufig entziehen sich die oben aufgeführten Parameter einer direkten experimentellen Bestimmung und können auch nicht aus messbaren Größen durch Anwendung algebraischer Beziehungen abgeleitet werden.

Die Bestimmung der Modellparameter erfolgt optimalerweise durch die Methode der inversen Modellierung. Hierzu werden der Wasserfluss und der Stofftransport durch das betrachtete experimentelle System mit den in den Abschnitten 3.1 und 3.2 diskutierten Modellen simuliert und die Parameter des Wasser- und Stofftransport iterativ modifiziert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Simulation und Messdaten resultiert. Die inverse Modellierung benötigt (i) ein Modell des betrachteten Systems, (ii) Messdaten, die genügend Information über die zu bestimmenden Modellparameter zur Verfügung stellen, (iii) eine Zielfunktion, welche die Übereinstimmung zwischen Messdaten und Simulation mathematisch aggregiert, und (iv) eine numerisches Verfahren, welches die gewählte Zielfunktion im von den Modellparametern aufgespannten Raum minimiert.

Die am häufigsten verwendete Zielfunktion ist die der gewichteten quadratischen Abweichungen, gegeben durch

$$F(\vec{p}) = \sum_{i=1}^{n_d} w_i [y_i - \hat{y}_i(\vec{p})]^2, \quad (3.21)$$

mit den Messwerten y_i , den simulierten Daten \hat{y}_i , den Wichtungsfaktoren w_i , der Anzahl der Messdaten n_d und dem Vektor der zu bestimmenden Modellparameter \vec{p} . Der Wichtungsfaktor für jeden Datenpunkt berücksichtigt den Wertebereich des zugehörigen Datentyps und die Zuverlässigkeit der Messung, so dass Messdaten mit größerem Fehler ein geringeres Gewicht in der Zielfunktion bekommen. Häufig werden die Datenpunkte mit dem Reziprokwert der Varianz ihrer Messfehler σ^2 gewichtet. Dieses Wichtungsschema setzt jedoch voraus, dass die Messfehler korrekt quantifiziert werden und die alleinige Fehlerquelle darstellen. Für die Minimierung der durch Gleichung (3.21) definierten Zielfunktion kommen verschiedene Verfahren in Frage. Das noch immer am häufigsten eingesetzte Verfahren ist der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [MAR 63]; [PRE 92]. Eine Alternative, welche keine Berechnung der Ableitungen der Zielfunktion erfordert, ist der Simplex-Algorithmus nach [NEL 65]. Durch die enorme Leistungssteigerung moderner digitaler Computer gewinnen evolutionäre Optimierungsalgorithmen (EAs) zurzeit enorm an Popularität. Beispiele für EAs sind Shuffled-Complex-Evolution (SCE-UA, [DUA 92]), Differential Evolution [STO 97] und Covariance Matrix Adaptation (CMA, [HAN 06]). Der Nachteil der EAs ist, dass sie das Simulationsmodell sehr häufig aufrufen müssen, um eine Lösung des inversen Problems zu finden. Aus diesem Grund dominiert derzeit die Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus, wobei mehrere Startwerte des zu optimierenden Parametervektors getestet werden.

3.4 K_D -Werte aus Perkulationsversuchen

Zur Bestimmung der linearen Verteilungskoeffizienten aus den Perkulationsversuchen können inverse Verfahren angewendet werden. Hierbei wird die CDE bzw. das MIM analytisch oder numerisch gelöst und die resultierende simulierte Zeitreihe der über den unteren Rand ausgetragenen Konzentration berechnet. Anschließend wird der K_D -Wert so angepasst, dass die in den Experimenten beobachteten Eluatkonzentrationen möglichst gut beschrieben werden, d. h. eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen und den Simulationen erzielt wird. In Versuchen, in denen nur wenige Porenvolumen eluiert werden und/oder stark sorbierende Stoffe untersucht wer-

den und in denen die Eluatkonzentrationen noch keinen zeitlichen Abfall zeigen, können die K_D -Werte aus einer vereinfachten Auswertung bestimmt werden. In diesem Kapitel wird diese vereinfachte Auswertung erläutert.

Für den Fall des Stoffaustrags aus einer eindimensionalen Bodensäule formuliert man die CDE in der Form von Gl. (3.12) in der sogenannten fließgemittelten Konzentrationen c_f [PAR 84]. Die Bodenlösung enthalte den zu untersuchenden Stoff zu Beginn in der Konzentration c_0 [mg cm^{-3}]

$$c(z,0) = c_0. \quad (3.22)$$

Als obere Randbedingungen wählt man den Eintrag von Wasser, welches den betrachteten Stoff nicht enthält. Formuliert man die CDE in der volumengemittelten Konzentration, so muss für den Stoffeintrag eine Cauchy-Randbedingung gewählt werden. Da die CDE hier in der fließgemittelten Konzentration formuliert wird, kann eine Randbedingung erster Art verwendet werden [GEN 84]

$$c_f(0,t) = 0. \quad (3.23)$$

Am unteren Rand setzt man den Gradienten der Konzentration Null, wobei eine sogenannte semi-unendliche Säule angenommen wird

$$\left. \frac{\partial c_f}{\partial z} \right]_{z=\infty} = 0 \quad (3.24)$$

Die analytische Lösung der CDE lautet dann [GRA 09]

$$c(t) = c_0 - \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erf} c \left(\frac{Rz - vt}{2\sqrt{DRt}} \right) + \exp \left(\frac{vz}{D} \right) \operatorname{erf} c \left(\frac{Rz + vt}{2\sqrt{DRt}} \right) \right]. \quad (3.25)$$

Die Anfangskonzentration in der Bodenlösung c_0 errechnet sich aus der Massenbilanz für den Stoff zu Beginn des Austrags aus der Bodensäule. Diese lautet

$$c_t = \theta c_0 + \rho_b s_0 = \rho_b s_t \quad (3.26)$$

mit der bodenbezogenen Gesamtkonzentration c_t [$\mu\text{g cm}^{-3}$], der initial an der Festphase sorbierten Konzentration s_0 [$\mu\text{g g}^{-1}$] und der totalen Konzentration des betrachteten Stoffes pro Trockenmasse des porösen Mediums s_t [$\mu\text{g g}^{-1}$]. Für eine lineare Sorptions-Desorptionsisotherme erhält man

$$\rho_b s_t = \theta c_0 + \rho_b K_{Dc_0} \quad (3.27)$$

und ein Auflösen nach der Konzentration in der flüssigen Phase liefert die initiale Konzentration c_0 gemäß

$$c_0 = \frac{s_t}{\frac{\theta}{\rho_b} + K_D} = \frac{s_t}{\beta + K_D} \quad (3.28)$$

Die initiale Konzentration hängt somit vom Gesamtvorrat je Trockenmasse, dem in situ Wasser-Feststoff-Verhältnis β [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$] und dem linearen Verteilungskoeffizienten K_D ab. Für die in diesem Projektvorhaben untersuchten Betonbruchmaterialien liegen die maximalen volumetrischen Wassergehalte bei ca. 20 % und die Lagerungsdichten zwischen 1.2 und 1.9 g cm^{-3} . Hieraus resultieren maximale Werte für β in der Größenordnung von 0.17 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Die Gleichung (3.28) lässt sich für den Fall $K_D \gg \beta$ vereinfachen zu

$$c_0 = \frac{s_t}{K_D} \quad (3.29)$$

und der lineare Verteilungskoeffizient lässt sich aus dem Verhältnis des Gesamtvorrats zur initialen Konzentration in der flüssigen Phase berechnen. Ist die Wassergehaltsverteilung im Profil zu Beginn inhomogen, stellt sich dennoch eine homogene Konzentration in der flüssigen Phase ein, wenn die Bedingung $K_D \gg \beta$ für das gesamte Profil erfüllt ist.

Für eine zuverlässige Bestimmung des K_D -Werts wird man bevorzugt mehrere zu Beginn der Perkolation genommene Eluatproben heranziehen. In Abb. 3.1 sind analytische Lösungen der CDE graphisch aufgetragen, die demonstrieren, für welche Zeiträume man konstante Konzentrationen im Eluat in Abhängigkeit vom K_D -Wert annehmen kann. Die Konzentration ist hierbei gegen das kumulierte Wasser-Feststoff-Verhältnis LS [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$] aufgetragen, welches sich für eine zeitlich konstante Wasserflusssdichte q aus der Gleichung

$$LS = \frac{\int q(t)dt}{L\rho_b} = \frac{qt}{L\rho_b} \quad (3.30)$$

berechnen lässt, wobei L [cm] die vertikale Mächtigkeit des porösen Mediums darstellt. Das kumulierte LS ist das Volumen Lösung, welches durch das poröse Medium perkoliert ist, normiert auf die Trockenmasse des Mediums. Es wird als Surrogat für die Zeit verwendet, wobei dies nur sinnvoll ist, wenn keine ratenlimitierten Prozesse auftreten, d. h. sich chemische und physikalische Gleichgewichte instantan einstellen. In der Bodenphysik wird an Stelle des LS die Anzahl eluierter Porenvolumen T_p [-] als dimensionslose Zeit verwendet. Diese ist definiert als

$$T_p = \frac{\int q(t)dt}{L\theta} = \frac{qt}{L\theta} = \frac{LS}{\beta}. \quad (3.31)$$

Für den Fall einer inhomogenen Wassergehaltsverteilung und instationären Wasserflusses werden in Gl. (3.31) die Mittelwerte von q und θ eingesetzt. Wenn man auf die Normierung des kumulativen Wasserflusses auf die Systemgrößen Trockenmasse oder wassergefülltes Porenvolumen verzichtet, kann vereinfachend auch der kumulative Wasserfluss in der Einheit [cm] auf der x-Achse aufgetragen werden.

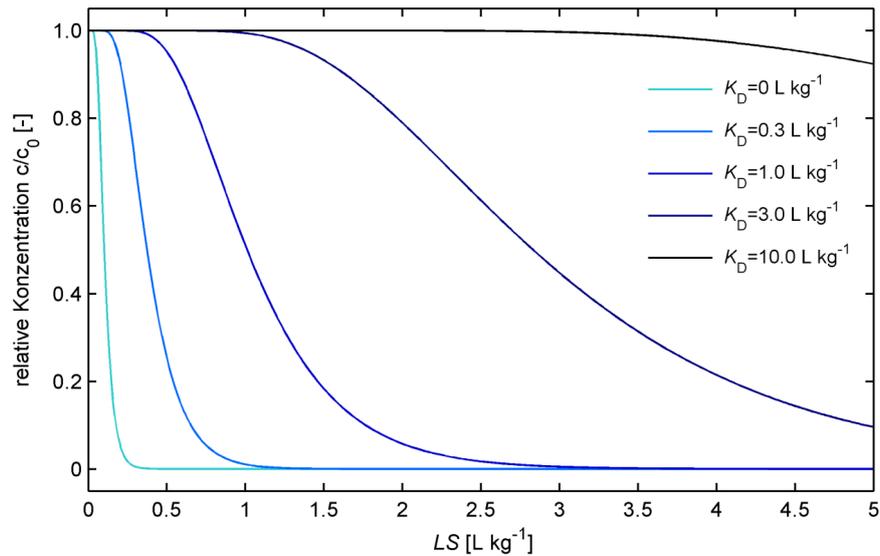


Abb. 3.1 Vergleich der analytischen Lösungen der CDE (Gleichung (3.25) und (3.28)) für den Fall einer initial mit einem Stoff beladenen Matrix für verschiedene Werte des linearen Verteilungskoeffizienten K_D

Den Lösungen liegen Wassergehalte von 20 % und trockene Lagerungsdichten von $1,8 \text{ kg/L}$ zu Grunde. Das in situ Wasser-Feststoff-Verhältnis beträgt $0,11 \text{ L kg}^{-1}$, die Dispersionslänge beträgt 6 cm.

Wie aus Abb. 3.1 ersichtlich wird, ist lediglich für K_D -Werte kleiner zwei mit einem signifikanten Abfall der Konzentration in der Lösung vor Erreichen des LS von eins zu rechnen. Für größere Werte des Verteilungskoeffizienten bleibt die Konzentration auch für größere Werte des LS konstant. Alle hier hergeleiteten Zusammenhänge zur Berechnung der initialen Konzentration von c_0 und die vereinfachte Berechnung des K_D -Werts gelten analog für das MIM, solange die Annahme einer initialen Gleichgewichtseinstellung in der mobilen Region erfüllt ist.

3.5 K_D -Werte aus Batchversuchen

3.5.1 Ermittlung der K_D -Werte

Um K_D -Werte und Sorptionsisotherme zu ermitteln, wird zum einen die sorbierte Stoffmenge pro kg Baustoff, zum anderen die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht mit dem Baustoff benötigt. Die Elementkonzentration einer Lösung ohne Baustoffzusatz (Blindwert) und die sich nach Gleichgewichtseinstellung ergebende Konzentration

der Lösung mit Baustoffzusatz wird jeweils mittels ICP-MS-Spektrometrie als arithmetischer Mittelwert aus drei Reproduzierbarkeitsversuchen ermittelt. Die sorbierte Menge des Elements lässt sich dann analog Gl. (3.32) berechnen.

$$m_s = (\overline{c_{BW}} - \overline{c_{eq}}) \cdot V_{Lsg} \quad (3.32)$$

mit m_s : Masse des sorbierten Radionuklids [mg],
 $\overline{c_{BW}}$: Mittelwert der gemessenen Konzentration des Blindwerts [mg/L],
 $\overline{c_{eq}}$: Mittelwert der gemessenen Konzentration des Radionuklids [mg/L],
 V_{Lsg} : Volumen der zugegebenen Radionuklidlösung [L], hier 0,005 L.

Die Beladung des Sorbenten wird gemäß (3.33) aus der sorbierten Masse m_s und dem Mittelwert der Einwaage des Betons berechnet.

$$q = \frac{m_s}{m_{EW}} \quad (3.33)$$

mit q : Beladung des Sorbenten [mg/kg],
 m_{EW} : Mittelwert der Einwaage des Betons [kg],
 m_s : Masse Sorbat

Aus der Beziehung (3.34) kann dann der K_D -Wert ermittelt werden.

$$K_D = \frac{q}{c_{eq}} \quad (3.34)$$

mit K_D : Steigung; Proportionalitätsfaktor [L/kg]
 c_{eq} : Stoffmengenkonzentration der Lösung im Gleichgewicht mit dem Baustoff [mol/L]
 q : sorbierte Stoffmenge pro kg [mol/kg]

Durch Auftragen der Beladung des Sorbenten q [mg/kg] gegen den Mittelwert der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} [mg/L] kann des Weiteren die Isotherme bestimmt werden.

3.5.2 Fehlerbetrachtung

Zunächst bildet man sowohl die Standardabweichung für die gemessenen Konzentrationen des Blindwerts als auch für die Gleichgewichtskonzentrationen der Radionuklide und die Einwaage des Betons nach der allgemeinen Gl. (3.35).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.35)$$

mit σ : Standardabweichung
 n : Anzahl der Messungen
 x : Messergebnis
 \bar{x} : Mittelwert der Messergebnisse

Für den Fortpflanzungsfehler der Beladung des Sorbenten q bezieht man sich auf Gl. (3.32) und (3.33) und berechnet zunächst den relativen Fehler der sorbierten Konzentration mit Gl. (3.36).

$$f(c_{BW} - c_{eq}) = \frac{\sqrt{\sigma_{BW}^2 - \sigma_{eq}^2}}{(c_{BW} - c_{eq})} \quad (3.36)$$

mit $f(c_{BW} - c_{eq})$ relativer Fehler von $(\overline{c_{BW}} - \overline{c_{eq}})$ [-],
 σ_{BW} : Standardabweichung der gemessenen Konzentration des Blindwertes [mg/L],
 σ_{eq} : Standardabweichung der gemessenen Konzentration der Probe [mg/L],
 $\overline{c_{BW}} - \overline{c_{eq}}$: Mittelwert der sorbierten Konzentration [mg/L].

Danach berechnet man aus der Standardabweichung der Einwaage den relativen Fehler der Einwaage gemäß Gl. (3.37).

$$f_{EW} = \frac{\sigma_{EW}}{m_{EW}} \quad (3.37)$$

mit f_{EW} : relativer Fehler der Einwaage [-],
 σ_{EW} : Standardabweichung der Einwaage [kg],
 m_{EW} : Mittelwert der Einwaage [kg].

Nun berechnet man nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den relativen Fehlern – inklusive des Fehlers der Pipette – den Fehler der Beladung (Gl. (3.38)).

$$f_q = \sqrt{f_{(c_{BW} - c_{eq})}^2} + f_{EW}^2 + f_{Pipette}^2 \quad (3.38)$$

mit f_q : relativer Fehler der Beladung des Sorbenten [-],
 $f_{Pipette}$: relativer Fehler der Pipette [-], in diesem Fall: 0,006.

Um letztendlich den absoluten Fehler der Beladung des Sorbenten zu erhalten, multipliziert man den relativen Fehler mit q (Gl. (3.39)).

$$\Delta q = f_q \cdot q \quad (3.39)$$

mit f_q : absoluter Fehler der Beladung des Sorbenten [mg/g],
 q : Beladung des Sorbenten [mg/kg].

Der absolute Fehler des K_D -Wertes berechnet sich mittels des Fehlerfortpflanzungsgesetzes entsprechend gemäß Gl. (3.40)

$$\Delta K_D = K_D \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(c_{eq})}{c_{eq}}\right)^2} \quad (3.40)$$

3.5.3 Sorptionsisotherme

Zur grafischen Darstellung trägt man die sorbierte Stoffmenge q auf der Ordinate gegen die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht (c_{eq}) auf der Abszisse auf. Liegt eine lineare Abhängigkeit vor, stellt die Steigung den K_D -Wert dar. In der Praxis liegen lineare Abhängigkeiten jedoch nur bei niedrigen Konzentrationen vor und im Allgemeinen nur in kleinen Konzentrationsbereichen.

3.5.3.1 Freundlich-Isotherme

Eine häufig zur Anpassung der Daten geeignete Sorptionsisotherme stellt die Freundlich-Isotherme dar. Diese lässt sich aus der Annahme ableiten, dass mehrere Schichten mit abnehmender Affinität sorbiert werden. Bei der Freundlich-Isotherme wird der Zusammenhang zwischen der Beladung des Festkörpers und der Gleichgewichtskonzentration in Lösung durch Gl. (3.41) beschrieben:

$$n_s = k_f \cdot c^n \quad (3.41)$$

mit n_s sorbierte Stoffmenge pro kg [mol/kg]
 k_f Freundlich Koeffizient
 c Stoffmengenkonzentration der Lösung im Gleichgewicht mit dem Baustoff [mol/L]
 n Freundlich Exponent

Zur Ermittlung der entsprechenden Parameter logarithmiert man die Gleichung. Es ergibt sich die Gleichung:

$$\log_{10}(n_s) = \log_{10}(k_f) + \log_{10}(c) \quad (3.42)$$

Dies entspricht einer Geradengleichung der Form $Y = b + m \cdot x$, woraus sich $\log_{10}(k_f) = b$ und $n = m$ ergibt. Mittels Gl. (3.34) lässt sich aus der Freundlich-Gleichung (Gl. (3.41)) eine Abhängigkeit zum K_D Wert herstellen:

$$K_D = k_f \cdot c^{n-1} \quad (3.43)$$

3.5.3.2 Langmuir-Isotherme

Eine weitere wichtige Isotherme ist die Langmuir-Isotherme, die sich aus der Annahme ableiten lässt, dass durch Adsorption eine einzige monomolekulare Schicht gebildet wird. Die Sorption nimmt folglich mit zunehmender Beladung des Festkörpers durch das Sorbat ab. Dies wird häufiger in der Gasphase, teilweise jedoch auch in der wässrigen Phase beobachtet. Es ergibt sich dann eine Sättigungskurve, die sich durch folgende Gleichung beschreiben lässt:

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (3.44)$$

mit q_{max} : maximale bzw. Gleichgewichtsbeladung

K_L : Langmuir-Konstante

c_{eq} : Gleichgewichtskonzentration

Die Langmuir-Isotherme lässt sich analog der Freundlich-Isothermen in eine linearisierte Form bringen. Dies kann durch die Transformationsmethoden nach Lineweaver-Burk, Langmuir, Eadie-Hofstee und Scatchard erfolgen. Weitere Details zu den Sorptions-Isothermen sind der Literaturstudie Anhang 1 zu entnehmen.

Die Parameter wurden mittels Excel durch eine nichtlineare Anpassung der Gleichung der Isothermen an die vorliegenden Sorptionsdaten ermittelt, dies gelang jedoch nicht in allen Fällen befriedigend. Deshalb wurde zusätzlich die logarithmierte Form der Freundlich-Gleichung verwendet.

3.6 Thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung

3.6.1 Allgemeine Anmerkungen

Die Bewertung des Langzeitverhaltens von geologischen Systemen wie oberflächlichen und untertägigen Abfalldeponien erfordert eine Analyse, wie das Gesamtsystem in unterschiedlichen Szenarien reagieren wird. Um das chemische Verhalten von Schadstoffen wie Actiniden und langlebigen Spaltprodukten in wässriger Lösung charakterisieren zu können, ist im Wesentlichen die Kenntnis von drei unterschiedlichen Größen erforderlich:

1. Löslichkeitskonstanten der im betrachteten System relevanten löslichkeitsbestimmenden Festphasen
2. Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung der verschiedenen in Lösung ablaufenden homogenen Reaktionen (Protolyse, Komplexbildung etc.). Durch die Ausbildung stabiler Komplexe mit Liganden, wie OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- oder SO_4^{2-} , kann die Löslichkeit eines Schadstoffes um Größenordnungen erhöht werden.
3. Wechselwirkungsparameter für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei unterschiedlichen Ionenstärken

Die zur Beschreibung wässriger Lösungen erforderlichen thermodynamischen Daten sind in vielen Fällen aus vorhandenen experimentellen Daten genau abgeleitet worden. Für andere Systeme fehlen jedoch adäquate experimentelle Untersuchungen, so dass diese nur unzureichend modelliert werden können, weil vorhandene thermodynamische Datenbasen Lücken und Unsicherheiten aufweisen.

Teil des Sicherheitsnachweises für Deponien und Endlager sind Berechnungen der maximal zu erwartenden Lösungskonzentration von Kontaminanten. Ein eventueller Austrag von Schadstoffen in die Biosphäre kann hauptsächlich über den Lösungspfad erfolgen. Für diese Berechnungen müssen prinzipiell alle Prozesse berücksichtigt werden, die zur Mobilisierung oder Immobilisierung der Kontaminanten führen können. Die hierfür notwendigen thermodynamischen Modellrechnungen sind nur so genau und belastbar, wie die ihnen zugrunde liegenden Daten. Verlässliche thermodynamische Daten innerhalb einer konsistenten und umfassenden Datenbasis stellen somit einen wichtigen Baustein für eine Sicherheitsanalyse dar.

Verschiedene Projektgruppen ermitteln abgesicherte Daten und identifizieren Datenlücken, um eine konsistente thermodynamische Datenbasis aufzustellen. Für einige Actiniden (*Th, U, Np, Pu, Am*) und Spaltprodukte (*Tc, Zr, Ni, Se*) hat ein Expertenkreis der Nuclear Energy Agency (NEA) als einer Institution der „Organisation for Economic Cooperation and Development“ (OECD) eine international anerkannte Referenzdatenbasis entwickelt und fortlaufend erweitert und aktualisiert (s. [OEC 05] und die dort aufgeführten Bände 1 bis 8). Durch hohe Qualitätsansprüche ist diese Datenbasis sehr restriktiv und mithin für umfassende Sicherheitsanalysen unvollständig. Auf dem Gebiet nicht-radioaktiver Stoffe sind entsprechende Arbeiten derzeit von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) initiiert. Für die Anwendung thermodynamischer Daten im Rahmen spezifischer Endlagerprojekte wurden u. a. in den USA und in der Schweiz thermodynamische Datenbasen zusammengestellt, vervollständigt und an die jeweiligen Endlagerprojekte [MAR 05], [HUM 02] angepasst.

Eine qualitätsgesicherte Referenzdatenbasis gibt es jedoch z. Zt. trotz dieser Bemühungen weltweit noch nicht. Sie ist jedoch die Grundvoraussetzung für vergleichbare und nachvollziehbare Ergebnisse thermodynamischer Modellrechnungen. In dem Verbundprojekt THEREDA wird eine solche thermodynamische Referenzdatenbasis für die Belange der Endlagerung in Deutschland entwickelt [MOO 10]. Das Projekt wurde 1997 ins Leben gerufen und von BMWi, BMBF und BMU gemeinsam finanziert. Koordiniert wird dieses große Vorhaben von der GRS. Weitere beteiligte Institutionen sind KIT, FZD, TUBA Freiberg und die schweizerische Fa. Colenco. THEREDA befindet sich z. Zt. in der zweiten Projektphase. In der ersten Phase wurde die Datenbasis konzipiert, erstellt, ihre Funktionalität getestet und Kriterien für die Qualitätskontrolle der Daten entwickelt. Erste qualitätsgesicherte (auditierte) Daten wurden auch schon eingegeben. In der zweiten Projektphase, die gerade begonnen hat, wird die Eingabe der heute verfügbaren Daten abgeschlossen und es werden Parameterdateien für den Einsatz dieser Daten in den gängigen geochemischen Rechenprogrammen, wie EQ3/6, PHREEQC, GWB, CHEMAPP generiert.

Die abgesicherten Daten aus THEREDA standen für das Projekt AURA noch nicht zur Verfügung. In der GRS wird mit den Rechenprogrammen EQ3/6, PHREEQC, Geochemist's Workbench und CHEMAPP gearbeitet. Für Rechnungen mit EQ3/6 steht unter andern die amerikanische Datenbasis data0.YMP aus dem Endlagerprojekt Yucca Mountains zur Verfügung, die in [BEC 04] beschrieben ist. In diese Datenbasis wurden weitere für die Beschreibung des Zementsystems wichtige C-S-H-Phasen aus [HAG 09] aufgenommen. Für Rechnungen mit PHREEQC stand eine von der engli-

schen Firma Quintessa ergänzte Version dieser gleichen Datenbasis zur Verfügung, die von uns ebenfalls um die gleichen C-S-H-Phasen ergänzt wurde. Die Modellrechnungen für AURA wurden mit beiden Rechenprogrammen mit den genannten Datenbasen durchgeführt. Diese Datenbasen sind zwar ähnlich aber nicht identisch und ergeben entsprechend unterschiedliche Modellierungsergebnisse. Keine der beiden Versionen ist vollständig und keine ist abgesichert, sprich intern konsistent. Die Ergebnisse müssen also allenfalls als orientierend angesehen werden. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer einheitlichen konsistenten und verbindlichen thermodynamischen Datenbasis für die Belange der Endlagerung radioaktiver Abfälle, wie sie z. Zt. im Projekt THEREDA entwickelt wird. Im Falle einer Fortführung des Projekts AURA kann die im Rahmen von THEREDA zusammengestellte Datenbasis voraussichtlich genutzt werden, mit der Folge, dass die Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Rechenprogrammen durchgeführt werden, erstens nicht mehr differieren und zweitens deutlich belastbarer wären. Die in AURA verwendeten Datenbasen für die Modellrechnungen mit EQ3/6 und PHREEQC liegen diesem Bericht als Anhang bei.

3.6.2 Modellierung von Zementsystemen

In der Literatur sind unterschiedliche Ansätze zur thermodynamischen Beschreibung von Zementsystemen und deren Reaktionen mit wässrigen Lösungen beschrieben. Viele Modelle beschreiben jedoch nur vereinfachte chemische Systeme, in denen nicht alle wesentlichen Festphasen berücksichtigt sind. Insbesondere fehlen die Phasen, die durch Reaktion mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen entstehen, wie *Cl*- und *CO*₃-haltige Minerale. Zusätzlich sind die Qualität und die Konsistenz der verwendeten thermodynamischen Daten für viele Zement-Datenbasen nicht abgesichert bzw. ausreichend überprüft worden. So wurden sie nur teilweise aus Löslichkeitsexperimenten abgeleitet. Einige Daten wurden lediglich abgeschätzt.

Wesentliche Arbeiten zur Modellierung von Zementsystemen entstanden in den späten 80er und frühen 90er Jahren in einer Arbeitsgruppe um Glasser, Atkins, Bennet und Macphee an der University of Aberdeen. In [GLA 88], [ATK 91] und [ATK 92] wird ein thermodynamisches Modell beschrieben, welches das vereinfachte 6-Komponenten System $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - SO_4 - MgO - H_2O$ abbildet. Nachfolgende Untersuchungen zur Löslichkeit von Zementphasen in unterschiedlichen wässrigen Lösungen an der University of Aberdeen komplettierten und erweiterten dieses Modell. Das so abgeleitete thermodynamische Modell und die zugehörigen Daten werden in [ATK 92] be-

schrieben. Das inkongruente Löslichkeitsverhalten der C-S-H-Phasen wird durch eine Näherung analog dem Modell von [BER 90] beschrieben.

Einige der derzeit gängigsten geochemischen Gleichgewichtsprogramme (wie z. B. EQ3/6, PHREEQ und Geochemist's Workbench) können bei vorgegebener konstanter Temperatur nur konstante Löslichkeitsprodukte berücksichtigen. Einige der Modelle lassen sich daher nicht mit allen derzeit gängigen geochemischen Gleichgewichtsprogrammen verwenden, da in diesen Ansätzen die Löslichkeitsprodukte von der Lösungszusammensetzung abhängig sind. Für bessere Modellierungsergebnisse müssten daher Minerale mit inkongruentem Lösungsverhalten wie insbesondere die C-S-H-Phasen eine spezielle Behandlung erfahren. Dafür existieren verschiedene Ansätze, welche im THEREDA-Abschlussbericht [MOO 10] detailliert beschrieben sind. Im Rahmen des Projekts AURA kann hierauf jedoch nicht näher eingegangen werden, da die Modellierungen für dieses Vorhaben mit den Programmen EQ3/6 und PHREEQC durchgeführt wurden, in denen diese Modelle nicht implementiert sind. Die in den Modellierungen berücksichtigten C-S-H-Phasen und deren Löslichkeitskonstanten sind in den Datenbasen im Anhang enthalten.

4 Durchführung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Baustoffe und Lösungen, die analytischen Verfahren vorgestellt und die Randbedingungen der Perkulations-, Batch- und Tracerversuche beschrieben.

4.1 Materialien

4.1.1 Baustoffe

Entsprechend der Leistungsbeschreibung des BfS [BfS 07] waren Betonproben (Mittel- und Schwerbeton) und Mörtel herzustellen, die mit dem Material aus dem Rückbau kern-technischer Anlagen vergleichbar sind. Die Geometrie der Proben bzw. die Körnung war so festzulegen, dass die Versuchsergebnisse hinreichend zuverlässig auf den Zustand von Bauschutt nach der Aufbereitungsprozedur übertragbar sind. Die Proben waren so zu gestalten, dass die Aufbereitung von Bauschutt in der Praxis hinreichend realistisch simuliert werden kann. Die Betonproben sollten mit Radionukliden zum einen homogen und zum andern oberflächlich kontaminiert werden. Mörtel sollte nur homogen kontaminiert werden. Die Probenzahl sollte hinreichend hoch sein, um Ergebnisse statistisch absichern zu können.

Im GRS-Labor wurden Schwerbeton, Normalbeton und Mörtel hergestellt. Dafür wurde eine QM-Vorschrift (Qualitäts-Management), die SOP 32 (Standard Operation Procedure) (Anhang 2) erstellt. Diese Vorschrift enthält genaue Angaben zum Anwendungsbereich, den verwendeten Geräten und Materialien, zu den Herstellungsverfahren der drei Baustoffe, zu den Rezepturen der drei Materialien, zu deren chemischer Zusammensetzung, zur Zusammensetzung der verwendeten Kontaminationslösung, zu den zu beachtenden Sicherheitsmaßnahmen sowie zu den zugrundeliegenden Normen für den Betonbau, zu den gesetzlichen Grundlagen und zu weiterführender Literatur. Als ergänzende Informationen zur Probenherstellung wurden der SOP noch die Herstellungsprotokolle der drei zu untersuchenden Materialien beigelegt. Die chemische Zusammensetzung der drei Baustoffe ist in Tab. 4.1 wiedergegeben.

Für die Analytik der Matrix- und oberflächenkontaminierten Proben wurden unterschiedliche Aufschlüsse hergestellt. Die Ergebnisse zeigen die erreichte hohe Homogenität der Proben. Eine Ausnahme bildet Fe, das im Matrix-kontaminierten Normalbeton mit höherer Konzentration enthalten ist, als im oberflächlich kontaminierten Normalbeton. Dafür

sind wahrscheinlich Inhomogenitäten der Zuschlagstoffe verantwortlich, die in einer Probe mehr Fe-Hydroxid-Überkrustungen aufwiesen, als im anderen Fall.

Tab. 4.1 Chemische Zusammensetzung der Baustoffe – Hauptelemente

Baustoffe	Al	Ba	Ca	Fe	Si	Sulfat	Clorid
	[g/kg]						
Matrix-kontaminiert							
Strahlenschutzbeton	1,8	440	4,3	1,0	72,8	308	< 1·10 ⁻⁵
Normalbeton	1,7	< 5·10 ⁻⁵	4,2	0,9	396,5	< 3·10 ⁻⁵	< 1·10 ⁻⁵
Mörtel	3,0	< 5·10 ⁻⁵	8,3	< 0,0001	336,7	< 3·10 ⁻⁵	< 1·10 ⁻⁵
Oberflächlich kontaminiert							
Strahlenschutzbeton	1,75	445	3,9	1,02	73,8	312	< 1·10 ⁻⁵
Normalbeton	1,69	< 5·10 ⁻⁵	4,15	0,10	399,5	< 3·10 ⁻⁵	< 1·10 ⁻⁵

Tab. 4.2 Mittlere chemische Zusammensetzung der Baustoffe – Kontaminanten

Baustoffe	U-238	Th-232	I-127	Cs-133	Li-7	Ra-226
	[mg/kg]					
Matrix-kontaminiert						
Strahlenschutzbeton-Null*	< 2·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁴	< 6·10 ⁻⁵	< 0,04	< 2,73·10 ⁻¹¹
Strahlenschutzbeton	0,126	0,122	0,067	0,417	0,220	1,40·10 ⁻⁵
Normalbeton-Null*	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁴	< 6·10 ⁻⁵	< 0,04	< 2,73·10 ⁻¹¹
Normalbeton	0,127	0,123	0,067	0,732	0,387	1,40·10 ⁻⁵
Mörtel-Null*	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁴	< 6·10 ⁻⁵	< 0,04	< 2,73·10 ⁻¹¹
Mörtel	0,234	0,123	0,123	0,537	0,283	2,66·10 ⁻⁵
Oberflächlich kontaminiert						
Strahlenschutzbeton-Null*	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁴	< 6·10 ⁻⁵	< 0,04	< 2,73·10 ⁻¹¹
Strahlenschutzbeton	6,5·10 ⁻³	6,5·10 ⁻³	3,4·10 ⁻³	3,63·10 ⁻³	1,89·10 ⁻³	7,4·10 ⁻⁷
Normalbeton-Null*	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁶	< 1·10 ⁻⁴	< 6·10 ⁻⁵	< 0,04	< 2,73·10 ⁻¹¹
Normalbeton	8,7·10 ⁻³	8,4·10 ⁻³	4,6·10 ⁻³	9,18·10 ⁻³	4,80·10 ⁻³	9,9·10 ⁻⁷

* Blindwerte im Ausgangsmaterial

Von einer künstlichen Alterung der Proben wurde nach Auswertung der Literaturrecherche und Rücksprache mit dem BfS abgesehen, weil diese zu wenig definierten Zuständen geführt hätte. Es erschien deshalb ratsam, die Ergebnisse der eigenen Auslaugergebnisse nicht durch eine weitere Unbekannte zu beeinflussen, die die Interpretation und die Übertragbarkeit auf reale Verhältnisse zusätzlich erschwert hätte.

In Tab. 4.2 finden sich Angaben zu den Gehalten der Kontaminanten an den matrix- und oberflächlich kontaminierten Baustoffen. Die angegebenen Blindwerte wurden gemessen.

4.1.2 Lösungen

Für die Kontamination der Baustoffe wurde eine Kontaminationslösung hergestellt. Ein Teil dieser Lösung wurde bei der Herstellung der Baustoffe als Anmachwasser eingesetzt und damit matrixkontaminierte Baustoffe hergestellt. Mit dem andern teil wurden die Baustoffe oberflächlich bestrichen und damit die Oberflächenkontamination erzeugt.

4.1.2.1 Kontaminationslösung

Die Zusammensetzung der Kontaminationslösung ist in Tab. 4.3 und ebenfalls in der SOP 32 (Anhang 2) angegeben. Die Radionuklide wurden in Form von folgenden Verbindungen zugegeben: *U* als Uranylnitrat, *Th* als Thoriumnitrat, *Ra* als Radiumchlorid und *I* als Kaliumiodid. Dieser Lösung wurden weiterhin die Tracer *Li* und *Cs* jeweils als Chloride zugegeben. Die gewählten Spezies von Uran, Radium und Iod sind mobil. Das vierwertige Thorium ist wenig mobil, tritt aber praktisch nur in dieser Form in der Natur auf. Die Mengen (Tab. 4.3) des hergestellten Nuklidcocktails sollten unterhalb der Freigrenze bleiben, da auf Oberflächendeponien nur gering kontaminierter, freige-messener Bauschutt gelagert wird.

Tab. 4.3 Chemische Zusammensetzung der Kontaminationslösung (Dichte bei 25 °C = 0,99708 g/cm³)

Kontami- nant	Ansatz [µg/L]	Ansatz gemessen [µg/L]	S ^a [µg/L]	Stoff- menge [mol/L]	Freigrenze ^b (StrlSchV) [Bq/g]	Freigrenze ^b (StrlSchV) [µmol/L]
Uran ²³⁸	2380	2380	0,29	1,0·10 ⁻⁵	1·10 ¹	3,377·10 ⁻³
Thorium ²³²	23200	23202	0,05	1,0·10 ⁻⁴	1·10 ¹	1,062·10 ⁻²
Jod ¹²⁷	1270	1562,3	0,45	1,0·10 ⁻⁵	--	--
Cäsium (Tracer)	1320	1317,7	1,53	9,9·10 ⁻⁶	--	--
Lithium (Tracer)	700	696	1,01	1,0·10 ⁻⁴	--	--
Radium ²²⁶				2,3·10 ⁻¹²	1·10 ¹	1,21·10 ⁻⁹

^a S = Standardabweichung

^b genehmigungsfreie Tätigkeit gemäß StrlSchV

Tab. 4.4 Radium-haltiges Ausgangspräparat

Kontaminant	Gesamtaktivität in 5,6 g HCl-Lsg. mit Ra [Bq]	Spezifische Aktivität der HCl-Lsg. [Bq/g]	Spezifische Aktivität der Kontaminations-Lsg. [Bq/g]	Freigrenze (StrlSchV)* [Bq/g]
Radium ²²⁶	ca.1900	ca. 339	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^1$

* genehmigungsfreie Tätigkeit gemäß StrlSchV

4.1.2.2 Beregnungslösung – synthetisches Regenwasser

Die Baumaterialien wurden in Perkulationsversuchen mit synthetischem Regenwasser beregnet, das im GRS-Labor nach folgender Rezeptur hergestellt wurde (Tab. 4.5):

Tab. 4.5 Chemische Zusammensetzung des synthetischen Regenwassers für die Perkulationsversuche

Mineral	$NaNO_3$	$KHCO_3$	$CaSO_4$
Gehalt	6,86 mg/l	1,6 mg/l	26,96 mg /l

4.1.3 Kontamination der Materialien

Es wurden zwei Kontaminationsmethoden angewendet, um die radioaktiven Elemente Uran, Radium, Thorium und Iod aufzugeben. Die Kontaminationslösung wurde entweder auf die ungebrochenen Betonblöcke gestrichen, so dass eine oberflächliche Kontamination entsteht, oder dem Anmachwasser bei der Herstellung des Betons zugegeben, was zu einer matrixgebundenen Kontamination führt.

4.2 Chemische Analytik und mineralogische Charakterisierung

Die chemischen Analysen der Elemente *Na*, *K*, *Ca*, *Mg*, *S*, *Cs*, *Li* und *Sr* wurden im GRS-Labor mit einem ICP-AES Gerät IRIS Intrepid II XUV (Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) der Fa. Thermo Fischer Scientific nach DIN EN ISO 11885 bestimmt. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen dieser Methode wurden aus der Kalibrierfunktion ermittelt und sind in Tab. 4.6 angegeben. Die dort aufgeführten Bereiche ergeben sich durch die unterschiedlichen Arbeitsbereiche der Prüfverfahren in Abhängigkeit von der analytischen Aufgabenstellung.

Tab. 4.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Elementanalytik mittels ICP-AES

Parameter	Prüfverfahren (Wellenlänge)	Nachweisgrenze	Bestimmungsgrenzen
		[mg/l]	[mg/l]
Kalzium	Ca-317,933	0,06 – 1,42	0,21 – 4,74
Kalzium	Ca-396,847	0,06 – 1,24	0,21 – 4,12
Cäsium	Cs	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Kalium	K-766,491	0,04 – 3,9	0,13 – 12,99
Lithium	Li-670,784	0,01 – 0,05	0,04 – 0,16
Magnesium	Mg-279,806	0,04 – 1,02	0,13 – 3,39
Natrium	Na-589,592	0,04 – 0,22	0,13 – 0,51
Natrium	Na-818,326	0,15 – 0,54	0,51 – 1,8
Schwefel	S-182,034	0,12 – 1,36	0,41 – 4,52
Strontium	Sr-421,552	0,009 – 0,16	0,029 – 0,52

Es wird die Definition der Nachweisgrenzen nach dem Prüfverfahren DIN 32645 (Vertrauensbereich 95 %) verwendet. Sämtliche analytischen Prozesse werden mittels einer Mittelwertkarte nach Shewart überwacht. Diese stellt sicher, dass die ermittelten Werte keinem Trend unterliegen oder die Streuung anderweitig von einer Gaußverteilung abweicht.

Die Kontaminanten Uran, Thorium und Iod wurden ebenfalls im GRS-Labor mittels Atomadsorptionsspektroskopie mit einem ICP-MS Gerät X Series II der Firma Thermo nach DIN EN ISO 38402-29 bestimmt. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 4.7 wiedergegeben.

Tab. 4.7 Angaben zur ICP-MS-Analytik der Kontaminanten

Parameter	Nachweisgrenze [mg/l]	Bestimmungsgrenze [mg/l]
Thorium ²³²	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Uran ²³⁸	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Uran ²³⁵	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Iod ¹²⁷	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Der Kontaminant Radium wurde von der Fa. IAF-Radioökologie GmbH in Dresden alphaspektrometrisch gemessen. Die Messungen erfolgten in enger Anlehnung an die DIN 38404 „Bestimmung der Radium²²⁶-Aktivitätskonzentration in Trink-, Grund- Oberflächen- und Abwasser“. Bei einem ungestörten Verhältnis von Radium²²⁸ zu Radium²²⁶, von dem hier ausgegangen werden kann, ist die Alphaspektroskopie das aner-

kannt beste Messverfahren für Radium²²⁶. Zudem sind nach Aussagen von Herrn Dr. Schulz, dem Geschäftsführer der Firma, die verwendeten Detektoren die empfindlichsten, die es z. Z auf dem Markt gibt. Das IAF ist akkreditiert (DAR-Registriernr. DAP-PL-3860.00). In Tab. 4.8 ist die vom Analysenlabor IAF angegebene Erkennungsgrenze angegeben. Die Erkennungsgrenze mal Faktor 2 entspricht laut IAF der Nachweisgrenze. Nach international gebräuchlicher Nomenklatur ist die Nachweisgrenze das Dreifache der Untergrundschwankung. Nachweisgrenze mal Faktor 3 ist die Bestimmungsgrenze. Für die Radiumbestimmung gilt demzufolge als Nachweisgrenze < 2 [mBq/l] und als Bestimmungsgrenze < 6 [mBq/l] anzusetzen.

Tab. 4.8 Angaben zur Alphaspektrometrie-Analytik der Kontaminanten

Parameter	Erkennungsgrenze [mBq/l]	Erkennungsgrenze [mg/l]
Radium ²²⁶	< 1	$< 2,73 \cdot 10^{-11}$

Mineralogische Analysen der Baustoffe vor und nach der Auslaugung wurden mit einem Röntgendiffraktometers der Fa. Phillips durchgeführt. Die RDA-Messungen wurden mit Cu-K_α-Strahlung in einem Winkelbereich von $5 - 70^\circ 2\theta$ aufgenommen.

4.3 Perkulationsversuche

Eine den natürlichen Wetterbedingungen in Deutschland ausgesetzte Bauschutthalde mit kontaminiertem Bauschutt sollte mittels großmaßstäblicher Perkulationsversuche im Hinblick auf die Freisetzung und den Austrag der Kontaminanten Uran, Thorium, Iod und Radium untersucht werden. Die Perkulationsversuche wurden in großvolumigen Kunststofffässern durchgeführt.

4.3.1 Vorversuch und Simulationen für Versuchsauslegung

Vor der Herstellung des künstlich kontaminierten Betons wurde eine Reihe von Vorversuchen im Labor durchgeführt. Das konzipierte und später auf die Perkulationsexperimente tatsächlich angewendete Versuchsdesign wurde in kleinerem Maßstab nachgebaut und durch Experimente auf seine Eignung getestet. Die Vorversuche ergaben, dass neben den berechneten Konzentrationen der Kontaminationslösungen auch der Versuchsaufbau und die Analysemethoden übernommen werden konnten. Anschlie-

ßend wurde der entwickelte Bewässerungsplan sowie die Geometrie der Versuchsaufbauten durch numerische Simulation des transienten Wasserflusses auf ihre praktische Eignung überprüft. Des Weiteren wurden Austragsszenarien für die Radionuklide und einen nichtreaktiven Tracer simuliert, um die Beprobungsstrategie zu optimieren. Diese Simulationen mündeten final in eine detaillierte Versuchsplanung, die in Form einer Verfahrensanleitung an das ausführende technische Personal weitergeleitet wurde.

4.3.2 Versuchsaufbau, Instrumentierung und Durchführung

4.3.2.1 Vorbereitung der Versuchsbehälter

Acht Kunststofffässer mit einem Gesamtvolumen von jeweils 230 L wurden zunächst mit einer Auslaufkonstruktion versehen, um einen Wasserstau am unteren Rand zu vermeiden. Hierfür wurde in jedes Fass ein 17 cm hoher Betontrichter gegossen, dessen Hohlraum mit Quarzkies der Kornfraktion von 6 bis 8 mm verfüllt wurde. Damit das Sickerwasser oberhalb der 5 cm breiten Trichterkante abfließen konnte, reichte die Kiesschüttung 1 cm über den Trichter hinaus. Um den Austrag von Feinmaterial zu reduzieren, wurde ein Nylonnetz mit einer Maschenweite von 1 mm oberhalb der Kies-schicht ausgelegt. Über der Auslaufkonstruktion wurde jedes Fass bis zu der Höhe, ab der sich der Fassdurchmesser verkleinert (77 cm über Fassboden), mit künstlich kontaminiertem Betonbruchmaterial gefüllt, so dass die Schüttung eine 60 cm hohe zylindrische Form mit einem Volumen von 159 L darstellte. Um Massenverluste durch Verdunstung am oberen Rand zu vermeiden, wurden alle Fässer mit einem Plastikdeckel abgedeckt. Abb. 4.1 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchscontainer.

4.3.2.2 Befüllung mit Betonbruchmaterial

Bei der Befüllung der Fässer kamen die drei Materialien Normalbeton (NB), Strahlenschutzbeton (SSB) und Zementmörtel (M) zum Einsatz, welche mit einem Backenbrecher jeweils auf die Korngrößenspektren < 20 mm und < 45 mm zerkleinert wurden. Die in Tab. 4.9 zusammengefasste Verteilung der verschiedenen Materialien auf die acht Fässer verlief nach Vorgabe des BfS.

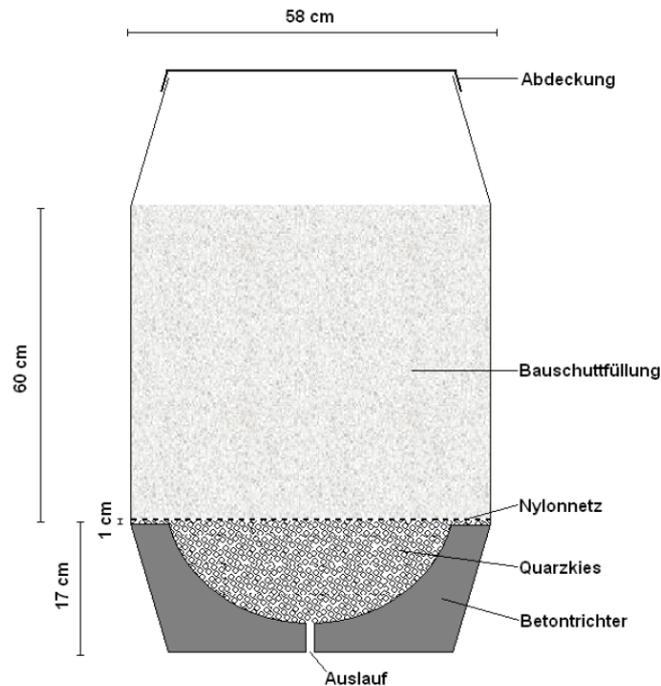


Abb. 4.1 Aufbau eines Versuchscontainers

Die 60 cm mächtige Bauschuttfüllung liegt auf einem mit Quarzkies gefüllten Betontrichter, wodurch ein Wasserstau im unteren Bereich des Bauschutts verhindert werden soll

4.3.2.3 Bestimmung der Anfangswassergehalte in den Betonbruchmaterialien

Die Bestimmung der Anfangswassergehalte der Betonbruchmaterialien θ_{ini} [cm cm^{-1}] wurden im Bodenphysiklabor am Institut für Geoökologie der TU Braunschweig durchgeführt. Es wurden ca. 1 kg des frischen Bauschutts eingewogen und 48 h lang im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Nach einer Abkühlungsphase wurden die Proben erneut gewogen. Die Umrechnung der gravimetrischen in volumetrische Wassergehalte der Fässer erfolgte unter Berücksichtigung der trockenen Lagerungsdichte der geschütteten Betonbruchmaterialien. Die Ergebnisse sind Tab. 4.9 zu entnehmen.

Tab. 4.9 Kombinationen von Betonarten, Korngrößenfraktionen und Kontaminationsmethoden

	Fass 1	Fass 2	Fass 3	Fass 4
Beton	NB	NB	SSB	SSB
Kontaminationsmethode	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.
Korngröße [mm]	< 20	< 20	< 20	< 20
Einwaage Schüttung [kg]	196,3	200,7	301,7	295,3
Trockenmasse [kg]	193,0	191,9	295,3	281,3
Schüttungsvolumen [L]	155	155	155	155
trockene Lagerungsdichte [kg/L]	1,25	1,24	1,91	1,82
initialer Wassergehalt [-]	0,021	0,057	0,041	0,090

	Fass 5	Fass 6	Fass 7	Fass 8
Beton	ZM	SSB	SSB	SSB
Kontaminationsmethode	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.
Korngröße [mm]	< 20	< 45	< 45	< 45
Einwaage Schüttung [kg]	202,6	284,4	282,2	288,7
Trockenmasse [kg]	190,8	278,8	267,9	283,0
Schüttungsvolumen [L]	155	155	155	155
trockene Lagerungsdichte [kg/L]	1,23	1,80	1,73	1,83
initialer Wassergehalt [-]	0,076	0,036	0,092	0,037

4.3.2.4 Berechnung

Mit einer Gießkanne wurden die in Abb. 4.2 in wöchentlicher Auflösung dargestellten Wassermengen auf die Bauschuttoberflächen appliziert. Die Gesamtaufgabemenge von 730 mm sowie die zeitliche Verteilung der Wassergaben orientierten sich an typischen natürlichen Niederschlagsbedingungen in Deutschland. Hierbei wurden neben Bewässerungsperioden mit relativ konstanten Beregnungsraten auch längere Trockenphasen und Zeiträume mit intensiver Beregnung realisiert, so dass die Verweilzeiten des Wassers in den Systemen variierten. Nach der ersten dreiwöchigen Beregnungspause wurde ein sommerliches Starkregenereignis simuliert, bei dem innerhalb von drei Stunden drei mal 20 mm Wasser aufgegeben wurde. In den ersten 26 Wochen wurden die Beregnungsmengen auf die Arbeitstage der jeweiligen Woche aufgeteilt. Danach fanden jeweils zwei Bewässerungstermine pro Woche statt.

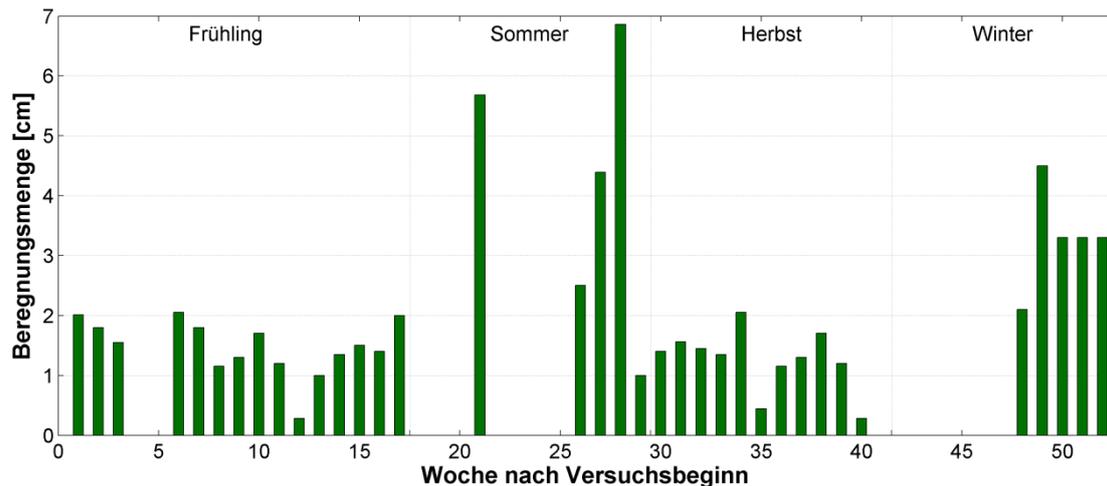


Abb. 4.2 Übersicht über den Beregnungsplan für die 8 Versuchsfässer

Das Beregnungsschema orientierte sich einem typischen jahreszeitlichen Niederschlagsverlauf.

4.3.2.5 Messung der Ausflussraten und Perkolatbeprobung

Das ausfließende Perkolat wurde in PE-Flaschen gesammelt. Diese wurden an der Schulter mit einem kleinen Loch für den Druckausgleich versehen und an den Auslauftrichter gepresst, um Verdunstung aus dem Auffanggefäß zu vermeiden. In Abständen von ein bis drei Tagen wurden die ausgeflossenen Wassermengen quantifiziert. Zusätzlich erfolgte eine volumenproportionale Beprobung des Perkolats, wobei die Probenmengen zunächst ca. 1 L betragen. Ab der dritten Beregnungspause (27. Versuchswoche) wurden die Probenvolumen auf 10 L ausgedehnt. Diese Beprobungsstrategie war zur Minimierung der Kosten notwendig und schmälerte keineswegs den Informationsgehalt der Messkampagne. Um die Freisetzungsprozesse auf eine mögliche Ratenlimitierung untersuchen zu können, betrug das Volumen der ersten Eluatprobe nach mehrwöchigen Fließunterbrechungen weiterhin stets 1 L, d. h. hier wurde zeitlich höher aufgelöst beprobt. Jede Probe wurde auf ihren Gehalt an Radionukliden und Begleitelementen hin untersucht.

4.3.2.6 Messungen bodenhydraulischer Zustandsgrößen

Um Aussagen über die zeitliche Dynamik der volumetrischen Wassergehalte und Matrixpotenziale machen zu können, wurden in den Versuchscontainern 3 und 4 jeweils drei TDR-Sonden (Burable Waveguide, Firma UMS) und drei Tensiometer (T8 Tensiometer, Firma UMS) instrumentiert. Die Einbautiefen der Sonden betragen 10 cm,

30 cm und 50 cm unterhalb der Schüttungsoberkante, wobei jeweils ein Sondenpaar in derselben Tiefe eingebaut wurde.

Mit Hilfe der TDR-Methode (Time Domain Reflectometry) werden die Wassergehalte in einem porösen Medium gemessen. Hierzu wird die Laufzeit einer elektromagnetischen Welle zwischen zwei im Substrat parallel eingebauten Metallstäben bestimmt. Diese ist von der Dielektrizitätszahl des Mediums abhängig. Da zwischen der Dielektrizitätszahl und dem Wassergehalt ein sehr guter Zusammenhang besteht, kann der volumetrische Wassergehalt auf diese Weise zeitlich hochaufgelöst bestimmt werden. Die elektromagnetischen Signale werden von einem Time-Domain Reflectometer generiert, welches auch die ankommenden Signale registriert.

Tensiometer werden in der Bodenphysik und Hydrologie eingesetzt, um die Wasserspannung bzw. das Matrixpotenzial in porösen Medien zu messen. Das Matrixpotenzial quantifiziert die durch Bindungskräfte zwischen dem Wasser und der festen Phase im porösen Medium hervorgerufene potenzielle Energie, normiert auf Masse, Volumen oder Gewicht des Wassers. Ein Tensiometer besteht aus einer porösen, wasserdurchlässigen Keramikkerze, einem wassergefüllten Schaft und einem Druckaufnehmer. Durch den Kontakt zwischen Bodenwasser und dem Wasser im Tensiometer überträgt sich der Porenwasserdruck auf den Druckaufnehmer, der diesen in ein elektrisches Signal umwandelt. Der atmosphärische Referenzdruck wird durch eine Membran gemessen.

Die Messung der volumetrischen Wassergehalte mit einem TDR-Signalgeber (6050X1, Trace System I, Firma Soilmoisture Equipment Corp.) erfolgte in stündlichen Intervallen, wohingegen die Tensionsdaten viertelstündlich mit einer Messwerterfassungsanlage (ALMEMO 5690-1M, Firma AHLBORN) aufgenommen wurden.

4.3.3 Tracerversuch

Zur Abschätzung der Dispersionslänge des Bauschutts und des effektiven, am Transport beteiligten Wassergehalts sowie zur Identifikation möglicherweise auftretender physikalischer Nichtgleichgewichte wurde ein Tracerversuch durchgeführt, bei dem am 02.02.2009 einmalig mit dem Bewässerungswasser pro Fass 0,9 mmol Perchlorat (ClO_4^-) appliziert wurden. Der Tracer wurde aufgegeben, nachdem bereits Perkolat aus den Fässern ausgetreten war und die Füllungen der Fässer somit ihre Feldkapazität erreicht hatten. Im Anschluss an die Tracerapplikation wurden die Eluate der Fässer in

Fraktionen mit 1 L Volumen gesammelt und im Labor auf ihren Gehalt an Perchlorat analysiert. Die Konzentrationen in den Perkolatproben wurden mittels Ionenaustauschchromatographie bestimmt. Der hierzu verwendete Aufbau (861 Advanced Compact IC, Firma Methrom) wurde mit einer Hauptsäule (Metrosep A Supp 5) und zwei Vorsäulen (Metrosep A Supp 4/5-Guard und Metrosep RP-Guard) ausgestattet. Die Nachweisgrenze der Methode für Perchlorat beträgt $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ (entsprechend $1,05 \text{ mg L}^{-1}$).

4.3.4 Hydraulische Modellierung

Die Modellierung von Auslaugungsprozessen war eines der Primärziele des Projektes, weshalb das Versuchsdesign so ausgelegt wurde, dass eine Datenauswertung mittels inverser Simulation prinzipiell möglich ist. Die Richardsgleichung (RG), die Konvektions-Dispersions-Gleichung (CDE) und das Mobil-Immobil-Modell (MIM) wurden mit Hilfe der Software Hydrus-1D [SIM 09] unter den jeweiligen Anfangs- und Randbedingungen numerisch gelöst. Der Stoffvorrat im Bauschutt und der Berechnungsplan gingen als Anfangs- und Randbedingungen in die Simulationen ein. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Modelleinstellungen stellen die Grundlage für alle folgenden Modellierungen einschließlich der inversen Modellierungen dar.

Für die Simulation des transienten Wasserflusses in den Versuchsfässern wurde die RG unter Verwendung des van Genuchten-Mualem (VGM) Modells für die bodenhydraulischen Funktionen gelöst. Die 60 cm mächtigen Schüttungen wurden mit einem FEM-Netz diskretisiert und als homogen bezüglich ihrer hydraulischen und physikochemischen Eigenschaften (VGM Parameter, Dispersionslänge, immobil Wasser-gehalt, Sorptionseigenschaften) angenommen. Das System wurde mit 301 Knotenpunkten räumlich diskretisiert, so dass der Knotenabstand 0,2 cm betrug. Die zeitliche Diskretisierung wurde mit einer automatischen Schrittweitensteuerung umgesetzt, bei der Zeitschritte zwischen 10^{-9} und 0,5 d auftreten konnten. Der minimal zulässige Zeitschritt wurde sehr klein gewählt, um numerische Stabilität und Genauigkeit zu gewährleisten. Am oberen Rand wurde die Bewässerungsdynamik aus dem Experiment mit einer atmosphärischen Randbedingung implementiert. Aus numerischen Gründen war es erforderlich, jede Berechnung mit Wasser, die im Labor lediglich ca. 60 s dauert, auf einen Zeitraum von 15 min auszudehnen. Dabei wurden die Bewässerungsintensitäten im Modell so angepasst, dass die real applizierten Wassermengen exakt nachgestellt wurden. Am unteren Rand wurde der Wasserfluss mit einer sogenannten *seepage face* Randbedingung simuliert. Die Wahl dieser Randbedingung impliziert eine *no flux* Be-

dingung, solange das Matrixpotenzial am untersten Knoten kleiner ist als ein kritischer Wert h_{seep} . Erreicht das Matrixpotenzial den Wert h_{seep} , wird auf eine Dirichlet-Randbedingung mit einem Wert für das Matrixpotenzial von h_{seep} umgestellt, was einen Ausfluss aus dem System zur Folge hat. Basierend auf den Simulationen zur Übertragbarkeit des dreidimensionalen Wasserflusses auf eine eindimensionale Betrachtungsweise wurde für die Fässer 1, 2 und 5 – 8 der Wert für h_{seep} auf -5,5 cm festgelegt. Für die Fässer 3 und 4 konnte h_{seep} durch die Verfügbarkeit der Potenzialmessungen in den Fässern auf Werte von -15 und -7 cm optimiert werden. Weitere Informationen über die Anfangs- und Randbedingungen sind dem Abschnitt über die inversen Simulationen zu entnehmen.

4.3.5 Parameterbestimmung durch inverse Modellierung

Das Ziel der inversen Modellierungen ist die Bestimmung der wichtigsten Systemparameter für alle acht Fässer. Die Simulationen wurden in folgender Reihenfolge durchgeführt:

1. inverse Bestimmung der Parameter des van Genuchten-Mualem Modells der bodenhydraulischen Funktionen,
2. Validierung der unter Punkt 1 identifizierten VGM-Parameter durch einen split-sample test für die Fässer 3 und 4, der Zeitraum für die Validierung der hydraulischen Modelle war die Periode des Tracerdurchbruchs,
3. inverse Simulation des Perchloratdurchbruchs zur Bestimmung der Parameter Dispersionslänge und hydraulisch aktiver Wassergehalt mit der CDE,
4. inverse Simulation des Perchloratdurchbruchs zur Bestimmung der Parameter Dispersionslänge, mobiler Wassergehalt und Austauschparameter mit dem MIM unter Nutzung der unter Punkt 1 identifizierten VGM-Parameter,
5. inverse Simulation des Perchloratdurchbruchs zur Bestimmung der Parameter Dispersionslänge, mobiler Wassergehalt und Austauschparameter mit dem MIM unter Nutzung angepasster VGM-Parameter, die erhöhte Anteile immobilen Wassers in der numerischen Simulation ermöglichten und

6. inverse Simulation der Austragskurven ausgewählter Radionuklide unter der Annahme linearer Desorptionsisothermen. Hierbei finden die unter den Punkten 1. und 5. bestimmten Parameter Eingang in die Simulation des reaktiven Stofftransports.

4.3.5.1 Bodenhydraulische Eigenschaften

Die in den Perkolationsversuchen ermittelten hydraulischen Datenreihen für das Matrixpotenzial in drei verschiedenen Installationstiefen und die Ausflüsse aus den Fässern 3 und 4 wurden genutzt, um die Parameter des VGM-Modells θ_r , θ_s , α , n , K_S und τ zu bestimmen. Die resultierenden bodenhydraulischen Funktionen wurden anschließend für die Simulation des Tracerdurchbruchs und des Radionuklidaustrags verwendet. Da das Ausflussverhalten sowie die Matrixpotenzial- und Wassergehaltsdynamik nach jeder Bewässerung für jede Messebene wiederkehrende individuelle Charakteristiken aufwiesen, konzentrierte sich die Wahl des für die Modellkalibrierung verwendeten Zeitraumes nicht auf lange Zeitreihen mit häufigen Wiederholungen. Wichtiger war, dass ein Datensatz, der ein möglichst weites Spektrum an Feuchtezuständen widerspiegelt, in die inverse Modellierung einging. In dem ausgewählten Zeitraum vom 23.03.2009 (Versuchstag 112) bis zum 20.05.2009 (Versuchstag 170) folgte nach einer Woche mit täglicher Bewässerung eine dreiwöchige Trockenphase. Diese wurde durch die experimentelle Simulation eines Starkregenereignisses unterbrochen. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wurden die Matrixpotenzialreihen ausgedünnt, indem während der Berechnungsphasen 24 und während der Trockenphasen 2 Werte pro Tag in die Zielfunktion übernommen wurden. Zum Ausgleich temperaturbedingter Messwertschwankungen wurden Datenreihen teilweise durch Anpassung einer Exponentialfunktion mit der Software TableCurve-2D [SYS 02] geglättet. Da die in situ Messungen der volumetrischen Wassergehalte mit der TDR-Methode in grobkörnigem Bauschutt nicht zu vertrauenswürdigen Ergebnissen führten, blieben die Messwerte der Wassergehalte bei der Parameterschätzung unberücksichtigt.

Als Anfangsbedingungen für die Simulationen zur Schätzung der VGM-Parameter und zur anschließenden Validierung der Parametrisierung dienten die Tiefenverteilungen des Matrixpotenzials, welche durch Simulationen der vorangegangenen Zeiträume erzeugt wurden (sog. *burn-in* Simulation). Da durch die Randbedingung der Perkolationsexperimente lediglich die zeitliche Dynamik der Zuflüsse und Abflüsse aus den Fässern festgelegt werden, die Information über die mittleren Wassergehalte im Profil jedoch fehlt, musste das Niveau der Retentionsfunktion durch Hinzunahme eines pro-

filgemittelten Wassergehalts festgelegt werden. Hierzu wurde ein profilgemittelter Wassergehalt in den Fässern nach der Gleichung

$$\bar{\theta}(t) = \theta_{ini} + \frac{I(t) - Q(t)}{L} \quad (4.1)$$

berechnet und in die Zielfunktion integriert. In Gleichung (4.1) sind $I(t)$ die kumulative Infiltration [cm], $Q(t)$ die kumulative Exfiltration [cm] und L die vertikale Mächtigkeit der Betonbruchschüttung [cm].

Die Messdaten, die vom 26.01.09 (Versuchswoche 8) bis zum 22.03.09 (Versuchswoche 16) aufgenommen wurden, flossen nicht in die Parameteroptimierung ein und konnten somit für eine Validierung des grundlegenden Aufbaus der Modelle und der VGM-Parametrisierung benutzt werden. Hierbei wurde der Berechnungsplan aus dem o. a. Zeitraum als obere Randbedingung implementiert, um die resultierenden hydraulischen Prozesse mit den erstellten Modellen nachzubilden. Als Anfangsbedingung wurde die zuvor simulierte Tiefenverteilung der Matrixpotenziale verwendet. Anschließend wurden die prognostizierten Verläufe der kumulativen Ausflüsse und der Matrixpotenziale in den drei Messebenen mit den gemessenen Werten verglichen.

Für die Fässer 1, 2, 5, 6, 7 und 8 standen keine Messdaten über bodenhydrologische Zustandsvariablen in den Fässern zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden ausschließlich die kumulierten Ausflüsse über den unteren Rand für die Parameterbestimmung verwendet. Als Anfangsbedingung wurde in den Fässern eine homogene Verteilung des Matrixpotenzials mit dem Wert -700 cm verwendet. Zur Festlegung des Niveaus der Retentionskurve wurde der im Labor bestimmte Anfangswassergehalt θ_{ini} in die Zielfunktion mit aufgenommen.

4.3.5.2 Tracertransport und Transportparameter

Der Tracerdurchbruch wurde zunächst mit der CDE simuliert. Als Anfangskonzentration wurde die Perchloratkonzentration im gesamten Profil zu Null angenommen.

Als obere Randbedingungen wurde ein Pulsinput in Form einer zeitabhängigen Randbedingung dritter Art (Cauchy-Randbedingung) gemäß

$$-\theta D \frac{\partial c}{\partial z} + qc = q_0 c_0 \quad \text{mit} \quad c_0(t) = \begin{cases} c_n & \text{falls } t \leq t_{in} \\ 0 & \text{falls } t > t_{in} \end{cases} \quad (4.2)$$

spezifiziert, da Hydrus-1D die CDE in der volumengemittelten Konzentration (*resident concentration*) löst. In Gleichung (4.2) bezeichnet c_{in} die aufgegebene Tracerkonzentration und t_{in} die Zeitdauer der Tracerapplikation. Am unteren Rand wurde der Gradient der Konzentration mit Null angenommen (vgl. den Theorieteil zur CDE in Abschnitt 3.2). Da der Wassergehalt in den Profilen nicht homogen war und der Wasserfluss unter transienten Bedingungen erfolgte, wurde die inverse Simulation nicht mit STANMOD sondern mit Hydrus-1D durchgeführt. Die Zielfunktion bestand aus den quadrierten Differenzen der durch das Modell vorhergesagten und aus der Massenbilanz des beobachteten Tracerdurchbruchs berechneten Masse des Perchlorats in den Fässern. In allen Fällen wurden in den Simulationen die applizierten Tracermassen gleich den im Ausfluss bestimmten Massen gesetzt. Die mit der CDE simulierten Tracerdurchbrüche konnten den verfrühten Durchbruch des Perkolats in den Fässern trotz Parameteroptimierung nicht beschreiben. Aus diesem Grund wurde eine inverse Modellierung mit dem MIM durchgeführt, wobei zunächst die aus den hydraulischen Messdaten bestimmten bodenhydraulischen Parameter des VGM-Modells Verwendung fanden. Da für den transienten Wasserfluss die Simulation mit dem MIM nur erfolgen kann, wenn der Wassergehalt im Profil größer als der immobilen Wassergehalt ist, wurde als Nebenbedingung für die Parameterschätzung

$$\theta_{im} < \theta_r \quad (4.3)$$

angesetzt. Diese Bedingung mag gegenüber der obigen Aussage im Text als Verschärfung angesehen werden, da der Wassergehalt in den Experimenten nicht notwendiger Weise auf Werte des Residualwassergehalts absank. Die durch Gleichung (4.3) gegebene Nebenbedingung garantiert jedoch, dass der Stofftransport auch unter anderen als den in den Perkolationsversuchen realisierten Randbedingungen simuliert werden kann. Da der verfrühte Durchbruch des Tracers in den Fässern 1, 2, 5, 6, 7 und 8 auch mit dem MIM mit der Nebenbedingung (4.3) nicht beschrieben werden konnte, mussten die Residualwassergehalte iterativ angepasst werden um höhere Werte von θ_{im} zu ermöglichen, bis das MIM mit der Nebenbedingung (4.3) den Tracerdurchbruch

zufriedenstellend beschreiben konnte. Die hierdurch erfolgte Modifikation der bodenhydraulischen Eigenschaften wurde anschließend auf ihre Eignung geprüft, die Wasserdynamik in den Fässern während des Tracerdurchbruchs korrekt zu beschreiben. Die Modifikation stellt einen Kompromiss dar, der dem bereits im Theorieteil beschriebenen konzeptionellen Problem des MIM im Fall des transienten Wasserflusses geschuldet ist. Da es im Projektvorhaben primär um das Austragsverhalten der Radionuklide ging, wurde der hier beschriebene Weg beschritten. Da die Wasserbilanz während des Tracerdurchbruchs auch mit den modifizierten hydraulischen Eigenschaften korrekt beschrieben wurde, führte dieser Ansatz nicht zu Massenbilanzproblemen für den Tracer. Für die Schätzung der drei Stofftransportparameter ω (Stoffaustauschkoeffizient zwischen der mobilen und immobilen Region), θ_{im} (immobiler Wassergehalt) und λ (Dispersionskoeffizient) wurde der Levenberg-Marquard Algorithmus, der im Hydrus-1D Softwarepaket integriert ist, verwendet.

4.3.5.3 Vereinfachte Berechnung von K_D -Werten aus den Perkolationsexperimenten

Für die Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³², Iod¹²⁷ und Radium²²⁶ wurden lineare Verteilungskoeffizienten aus Gleichung (3.29) berechnet. Hierzu wurden zunächst flussgemittelte Konzentrationen nach der Gleichung

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (4.4)$$

berechnet. In Gleichung (4.4) bezeichnet V_i das Volumen der Perkolatprobe, c_i die Konzentration des betrachteten Elements im Perkolat und n die Anzahl der Proben, über die gemittelt wird. Durch die zum Teil starken Schwankungen der Konzentrationen in den Eluatn erwies es sich als zielführend, über möglichst lange Zeiträume zu mitteln, um zu zuverlässigen K_D -Werten zu kommen. Auf der anderen Seite sollten im Einklang mit der Theorie lediglich diejenigen Konzentrationen zur Schätzung verwendet werden, die repräsentativ für die initiale Konzentration sind, wobei zu beachten ist, dass für hohe Werte des Verteilungskoeffizienten für lange Zeiträume konstante Konzentrationen durch die Theorie vorhergesagt werden. Für die im Projekt ermittelten Daten trat das Problem auf, dass aufgrund der berechneten K_D -Werte durch die Theorie in nahezu allen Fällen zeitlich konstante Konzentrationen vorhergesagt wurden, es aber dennoch zu einem initialen Abklingen der Konzentration kam. Aus diesen Grün-

den wurden für die Berechnung der K_D -Werte zwei Verfahren angewendet. Als konservative Abschätzung wurden in Gleichung (4.4) lediglich die ersten sechs Eluatproben verwendet ($n = 6$). Diese Proben entsprechen in etwa dem ersten perkolierten Porenvolumen der mobilen Region. Da es in den meisten Fällen zu einem zeitlichen Abklingen der Konzentrationen kam, sind die auf diese Weise berechneten K_D -Werte im Rahmen von Risikoanalysen als konservativ anzusehen und in der Lage, die initial höheren Konzentrationen vorherzusagen. Um für langfristige Austragsszenarien repräsentative K_D -Werte zu erhalten, wurden in Gleichung (4.4) zusätzlich sämtliche Perkolatproben verwendet, was aufgrund des Abklingens der Konzentration zu höheren K_D -Werten führte. Diese K_D -Werte sind entsprechend nicht in der Lage, die initial hohen Konzentrationen in den Perkolaten vorherzusagen, können jedoch im Mittel den gesamten Datensatz besser vorhersagen.

Bei Konzentrationen, die unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde für die Berechnung der flussgemittelten Konzentration nach Gleichung (4.4) die halbe Nachweisgrenze als Konzentration eingesetzt. Diese Vorgehensweise garantiert eine konservative Abschätzung des K_D -Werts, da der Gesamtvorrat in Gleichung (3.29) durch eine größere Konzentration in der flüssigen Phase dividiert wird als wenn man Nullwerte verwendete. Für das Radium²²⁶ wurden für jedes Fass nur 5 ausgewählte Perkolatproben analysiert. Aus diesem Grund wurde für das Radium²²⁶ nur ein K_D -Wert basierend auf der fließgemittelten Konzentration der 5 Proben berechnet. Eine separate Angabe eines K_D -Werts für das erste Porenvolumen war für das Radium²²⁶ nicht möglich.

4.3.5.4 Radionuklidausträge und Parameter des reaktiven Stofftransports

Die Austräge der Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³² und Iod¹²⁷ wurden mit dem Modell Hydrus-1D durch inverse Simulation ausgewertet. Aufgrund der geringen Anzahl von Konzentrationsdaten für das Radium wurden die Radiumausträge nicht mittels inverser Modellierung ausgewertet, sondern nur die oben beschriebene vereinfachte Berechnung angewendet. Als Stofftransportmodell wurde das MIM eingesetzt, da die Analyse der Tracerdurchbrüche eindeutig aufzeigte, dass schneller Stofftransport in den Schüttungen auftrat und die Tracerdurchbrüche mit der CDE nicht korrekt beschrieben werden konnten. Für die Simulationen wurden die hydraulischen Eigenschaften sowie die aus dem Tracerdurchbruch bestimmten Parameter Dispersionslänge, immobilisierter Wassergehalt und Austauschkoefizient zwischen den Regionen mit mobilem und immobilisiertem Wasser verwendet. Um ausreichend hohe immobile Wassergehalte in den tran-

sienten Simulationen erreichen zu können, wurden die anhand des Tracerdurchbruchs korrigierten Werte des residualen Wassergehalts verwendet. Der Anteil der Sorptionsplätze in der mobilen Region wurde dem mittleren Verhältnis des mobilen Wassergehalts zur Summe der Wassergehalte in beiden Regionen gleichgesetzt [NKE 84]. Als Randbedingungen für den Stofftransport wurden die Gleichungen (3.24) und (4.2) verwendet, wobei am oberen Rand der Einstrom mit der Konzentration 0 spezifiziert wurde. Die Anfangskonzentrationen der Radionuklide wurden als totale Konzentrationen c_t [mg L^{-1}] spezifiziert und in Hydrus-1D intern nach der Gleichung

$$c_t = \theta c + \rho_b s = \theta c + \rho_b K_D c \quad (4.5)$$

in die Konzentrationen in der Lösung c und an der Festphase s in Abhängigkeit vom volumetrischen Wassergehalt θ , der Lagerungsdichte ρ_b und dem K_D -Wert aufgeteilt. In Hydrus-1D werden die Konzentration in der immobilen Region (c_{im}, s_{im}) mit denen in der mobilen Region (c_m, s_m) zu Beginn der Simulation gleichgesetzt, wenn als Anfangsbedingung die totale Konzentration festgelegt wird. Es wurde eine homogene Anfangsverteilung von c_t angenommen. Für die Berechnung der totalen Konzentrationen wurden die in den Tab. 4.2 und Tab. 4.9 aufgeführten Kontaminationsdaten und Lagerungsdichten verwendet. Da die Anfangswassergehalte in den Materialien in allen Fällen kleiner als der aus dem Tracerdurchbruch bestimmte immobile Wassergehalt war, konnte die Aufsättigungsphase nicht simuliert werden. Die Simulation wurde daher zu dem Zeitpunkt begonnen, an dem das erste Perkolat aus den Fässern ausfloss. Die Aufteilung der totalen Konzentration nach Gleichung (4.5) erfolgte nach der Wassergehaltsverteilung zu diesem Zeitpunkt. In die Zielfunktion gingen die gemessenen Konzentrationen zum mittleren Zeitpunkt der Probenahmeintervalle und die durch Hydrus-1D mit dem MIM am untersten Knoten simulierten Konzentrationen ein. Damit die zeitlich hoch aufgelösten Konzentrationsdaten, die bis zur 27. Versuchswoche vorlagen, in der Zielfunktion nicht stärker gewichtet waren, als die übrigen Werte, wurden hier stets mehrere Proben zu 10 L Mischproben zusammengefasst. Als Startwerte für die Parameteroptimierungen wurden die aus Gleichung (3.29) basierend auf allen Konzentrationsdaten approximativ bestimmten K_D -Werte verwendet.

4.4 K_D -Werte aus den Batchversuchen

In Anhang 4 findet sich eine ausführliche Beschreibung zur Durchführung der K_D -Wert-Bestimmung mittels Batchversuchen. Diese Anlage ist ein in sich vollständiges und ge-

schlossenes Dokument mit den Kapiteln Einleitung, Experimentelle Durchführung, Ergebnisse, Interpretation und Zusammenfassung.

4.5 Batchversuche zur Radionuklidmobilisierung

Für die Bestimmung der Radionuklidmobilisierung unter Gleichgewichtsbedingungen, wie sie sich möglicherweise in unteren Haldenbereichen einstellen können, wo der Porenraum vollständig mit Lösung gefüllt ist, die nicht oder nur sehr langsam ausgetauscht wird, wurden Batchversuche mit drei unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen durchgeführt. In den Batchversuchen wurden Probengefäße mit homogen kontaminiertem Schwerbeton mit Regenwasser bei den Feststoff-Lösungsverhältnissen 1:1, 1:10 und 1:20 in einem Überkopfschüttler bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Feststoff ausgelaugt. Weitere Details zur Durchführung und den Ergebnissen finden sich in Kapitel 5.3.1.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden alle experimentellen und modelltheoretischen Ergebnisse vorgestellt.

5.1 Perkolationsversuche

Hier werden die Simulation des Wasserdurchflusses, die Identifizierung effektiver hydraulischer Eigenschaften, der Tracerdurchbruch und seine inverse Simulation, der gemessene Radionuklidaustrag und seine Modellierung vorgestellt und diskutiert.

5.1.1 Simulation des Wasserflusses und Identifikation effektiver hydraulischer Eigenschaften

Bei der Simulation des Wasserflusses und der Identifizierung der hydraulischen Eigenschaften werden Perkolationsversuche mit und ohne bodenhydrologische Instrumentierung beschrieben.

5.1.1.1 Fässer mit bodenhydrologischer Instrumentierung

In Abb. 5.1 sind für die zwei Behälter, die mit TDR-Sonden und Tensiometern ausgestattet wurden (Fass 3 und Fass 4) die zeitlichen Verläufe der kumulativen Bewässerung und des kumulativen Ausflusses aufgetragen. Zusätzlich ist der profilgemittelte Wassergehalt dargestellt, der sich aus der Differenz zwischen Bewässerung und Ausfluss sowie dem Anfangswassergehalt der Substrate nach Gleichung (4.1) ergibt. Die Anfangswassergehalte θ_{ini} wurden gravimetrisch im Labor bestimmt und lagen bei 4,2% (Fass 3) und 9,0% (Fass 4) (siehe auch Tab. 4.9). Der Verlauf der kumulativ ausgeflossenen Wassermengen folgte der Bewässerung mit einer zeitlich verzögerten Dynamik, die von der Beregnungsintensität abhängig war. Die steilen Anstiege am Versuchstag 142 resultieren aus einem gezielten Starkregenexperiment am 21.04.2009, bei dem innerhalb von drei Stunden drei mal 1,9 cm Wasser pro Fass aufgegeben wurden. In beiden Fässern waren sechs Minuten nach der ersten Applikation bereits 0,42 cm ausgeflossen. In Phasen mit regelmäßigen Applikationen kleinerer Wassermengen stellten sich geringe Ausflussraten ein, die über die Zeit weniger stark variierten. Die kumulativen Ausflüsse von Fass 3 und 4 unterschieden sich trotz identischer Beregnung in zwei Punkten. Erstens floss in Fass 4 bereits nach einer applizierten Menge von 3,4 cm zum ersten Mal Wasser aus dem System, was bei

Fass 3 erst nach einer Bewässerung von 6,8 cm der Fall war. Zweitens lagen die Absolutwerte der kumulativ ausgeflossenen Wassermengen bei Fass 4 stets ca. 3,2 cm über denen von Fass 3. Beide Beobachtungen können über die Unterschiede in den Anfangswassergehalten von 4,2 % (Fass 3) und 9,0 % (Fass 4) erklärt werden, die daraus resultierten, dass das Substrat in Fass 3 vor dem Versuch ca. einen Monat länger ohne Abdeckung gelagert wurde. In beiden Fässern kam es erst zum Ausfluss von Wasser, nachdem sich ein profilgemittelter Wassergehalt von ca. 17 % eingestellt hatte. Folglich wurde der geringere Anfangswassergehalt in Fass 3 durch einen verzögerten Ausfluss kompensiert, mit der Folge, dass die gemittelten Wassergehalte in beiden Fässern einen bemerkenswert ähnlichen Verlauf zeigten. Die absoluten Wassermengen in den Fässern liegen bei ca. 30 L. Dieser Wert ergibt sich aus den profilgemittelten Wassergehalten (ca. 20 %) und den Volumina der Bauschuttschüttungen von 150 L.

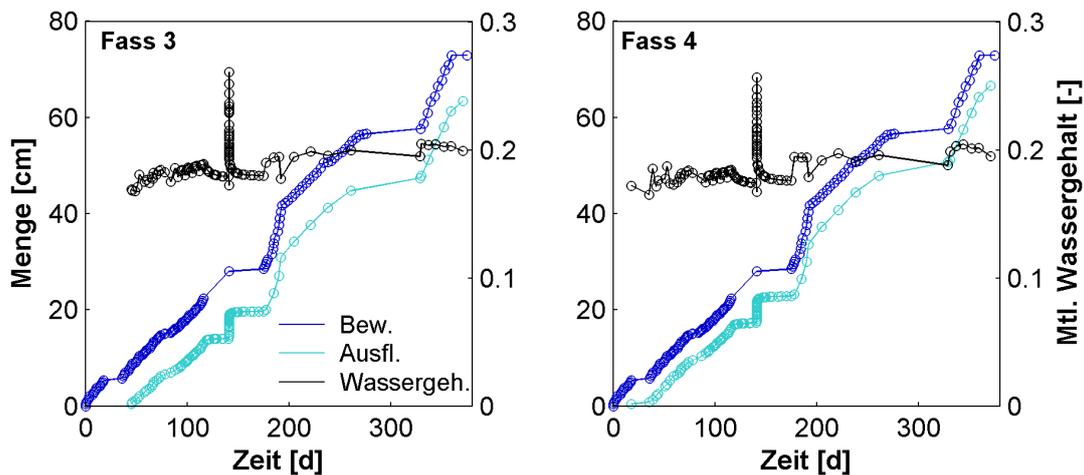


Abb. 5.1 Kumulative Bewässerung, kumulativer Ausfluss aus den Fässern und die aus der Wasserbilanz sowie den initialen Wassergehalten berechneten profilgemittelten Wassergehalte für die Fässer 3 und 4

Abb. 5.2 und Abb. 5.3 zeigen die Messwerte für das Matrixpotenzial und den volumetrischen Wassergehalt θ in den drei Messtiefen 10 cm, 30 cm und 50 cm unterhalb der Schüttungsoberkante. Die Dynamik der Matrixpotenziale ist in beiden Fässern stark von der Bewässerung abhängig und zeigt erwartungsgemäß eine Abnahme der Schwankungsamplituden mit zunehmender Tiefe. Für die obere Messebene von Fass 4 liegen wegen eines ausgefallenen Tensiometers in dem Zeitraum vom 12.01. bis zum 05.03.2009 (40 bis 90 Tage nach Versuchsbeginn) keine Messdaten vor. Die TDR-Messungen der volumetrischen Wassergehalte wurden bis zum 05.05.2009 (156 d nach Versuchsbeginn) vorgenommen. Die Dynamik von θ ist nur teilweise nachvollziehbar. In

den Messebenen 3 unten, 4 oben und 4 unten treten Sprünge auf, die wahrscheinlich aus den Auswertelgorithmen der komplexen TDR-Signale resultieren. Die Absolutwerte der gemessenen Wassergehalte nehmen in beiden Fässern mit der Tiefe ab, was der Theorie widerspricht. Außerdem liegen die Werte auf einem höheren Level, als durch die Massenbilanz über die Gesamtsysteme (siehe Abb. 5.1) erklärt werden kann. Offensichtlich führen starke hydraulische Nichtgleichgewichte bzw. eine ausgeprägte räumliche Variabilität der Wassergehalte in den Versuchssystemen dazu, dass die lokalen Messungen des Wassergehalts mit den TDR-Sonden zu keinen für das Gesamtsystem repräsentativen Werten führen.

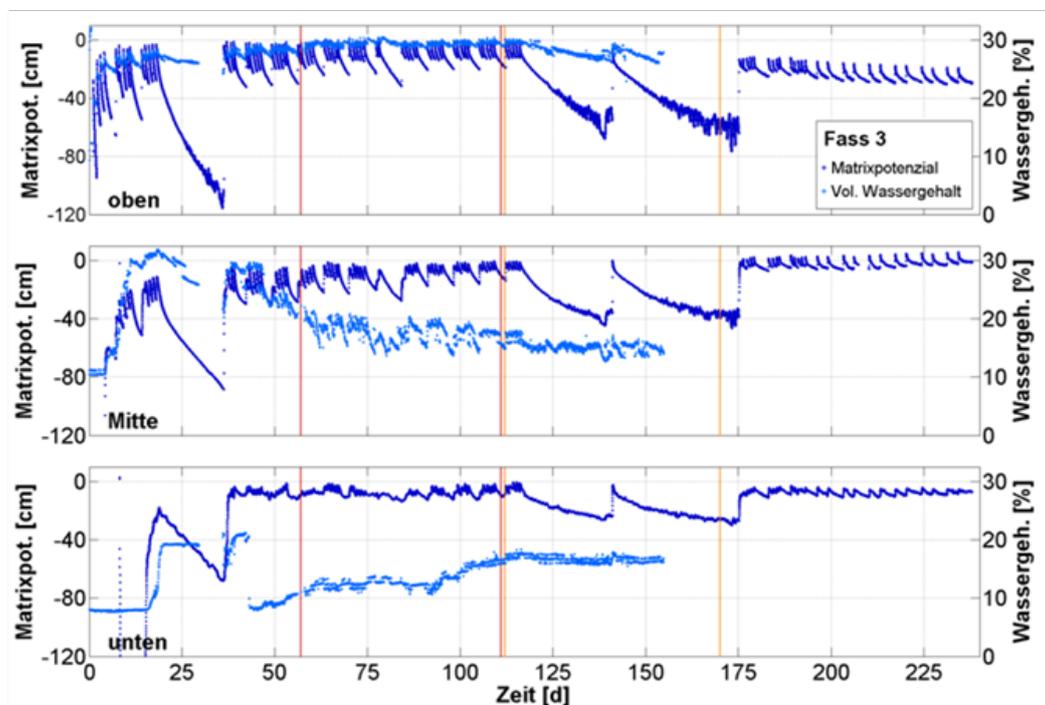


Abb. 5.2 Messwerte der Matrixpotenziale und volumetrischen Wassergehalte in allen Messebenen von Fass 3 (erste 230 Versuchstage)

Die orangen Linien begrenzen den Zeitraum der inversen Modellierung, die roten Linien den Validierungszeitraum.

Folglich sind die durch TDR gemessenen Wassergehaltsdaten als nur eingeschränkt nutzbar für die Parameteridentifikation an den Gesamtsystemen anzusehen und wurden entsprechend in der inversen Modellierung nicht berücksichtigt. Große Absolutfehler in der Wassergehaltsmessung durch TDR sind für Substrate dieser Art durchaus zu erwarten und nicht überraschend [HAN 06]. Im Gegensatz hierzu ist die qualitative Abbildung der Dynamik der Wassergehaltsschwankungen jedoch zuverlässig und kann

zur Beurteilung der Eindringgeschwindigkeit und –tiefe einer Infiltrationsfront in das poröse Medium herangezogen werden. Die vertikalen Linien geben die Zeiträume an, welche für die inverse Schätzung der hydraulischen Parameter (orange) und die Validierung der hydraulischen Modelle (rot) verwendet wurden.

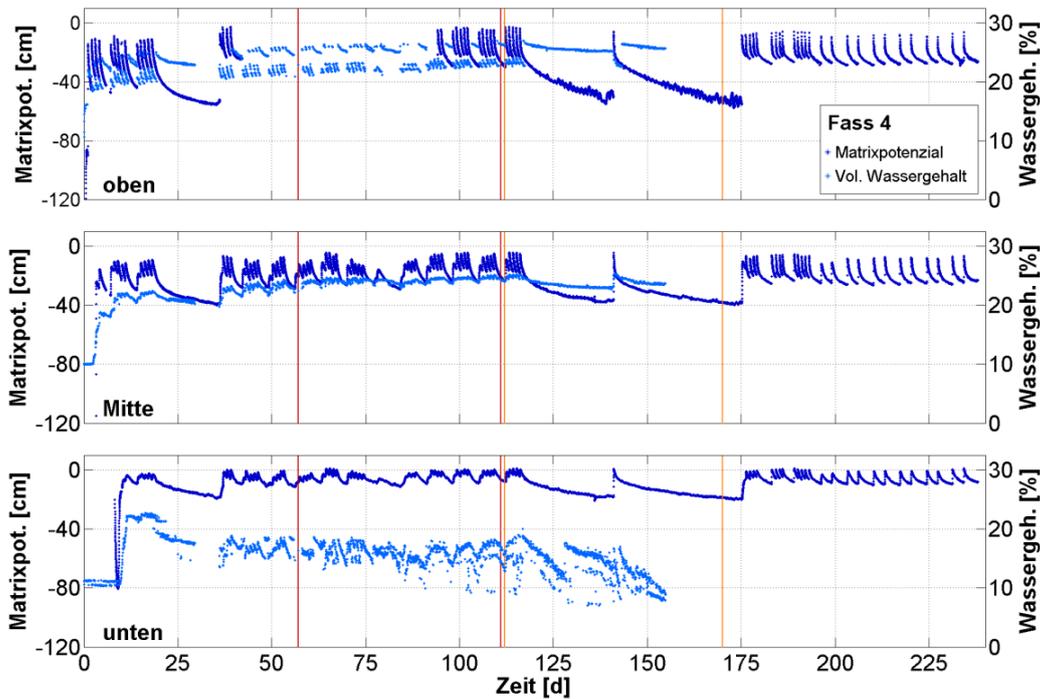


Abb. 5.3 Messwerte der Matrixpotenziale und volumetrischen Wassergehalte in allen Messebenen von Fass 4 (erste 230 Versuchstage)

Die orangen Linien begrenzen Zeitraum den Zeitraum der inversen Modellierung, die roten Linien den Validierungszeitraum

In Abb. 5.4 sind die hydraulischen Funktionen für die Fässer 3 und 4 dargestellt. Diese ergeben sich aus den ermittelten Parametern des VGM-Modells (Abb. 5.1). In beiden Fällen ist auf der Abszisse der Absolutwert des Matrixpotenzials in logarithmierter Form als pF-Wert aufgetragen. Der pF-Wert wird in der Bodenkunde als der dekadische Logarithmus des Betrags des Matrixpotenzials in der Einheit „cm Wassersäule“ definiert). Er deckt den Wertebereich von $-\infty$ (wassergesättigter Boden) bis +7 (ofentrockener Boden) ab. Die hydraulischen Funktionen der Substrate in den Fässern 3 und 4 verlaufen ähnlich. Die geschätzten Werte für θ_s liegen im Bereich von 21 % was zunächst sehr niedrig erscheint. Aus den Siebanalysen (Anhang 1) geht jedoch hervor, dass nur 50 % der Masse aus Partikeln kleiner als 6,3 mm bestehen. Die Tatsache, dass nur die Fein-

fraktion an der Speicherung des Wassers beteiligt ist, erklärt die geringen Werte von θ_s . Zu beachten ist, dass für beide Fässer der van-Genuchten-Parameter n Werte kleiner 1,2 annimmt. Dies führt zu einer geringen Abnahme des Wassergehalts und entsprechend zu einer Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit zwischen der vollständigen Wassersättigung und dem pF-Wert Null (entsprechend einem Matrixpotenzial -1 cm). Um dies zu illustrieren, werden die hydraulischen Funktionen in Abb. 5.4 bis zum pF-Wert -1 (entsprechend einem Matrixpotenzial von -0,1 cm) dargestellt.

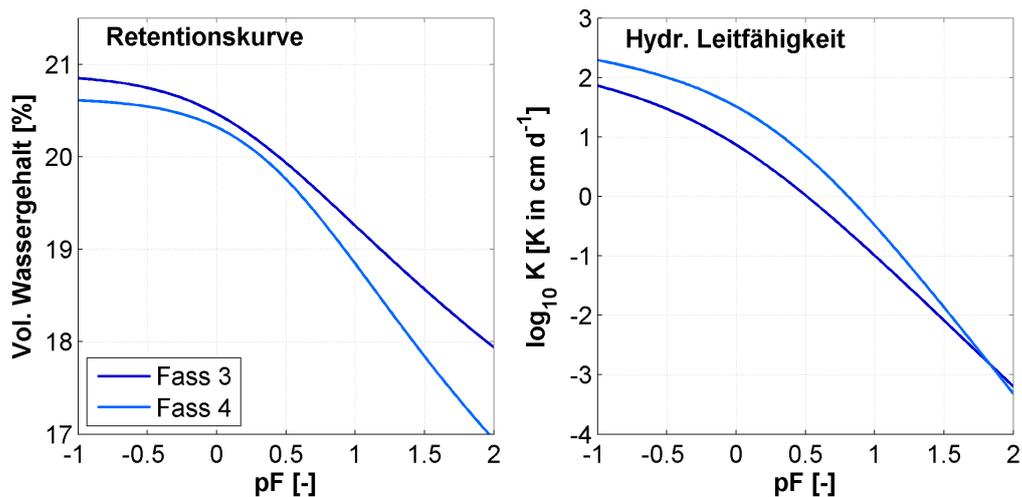


Abb. 5.4 Durch inverse Modellierung mit dem van Genuchten/Mualem Modell identifizierte hydraulische Funktionen der Substrate in den Fässern 3 und 4

Die hydraulischen Funktionen eignen sich sehr gut um die im Experiment beobachtete Wasserdynamik zu beschreiben. Dieses wird in Abb. 5.5 deutlich, in denen die simulierten Verläufe mit den Daten, die in die Parameterschätzung eingeflossen sind, verglichen werden. Die durch das Modell vorhergesagten kumulierten Ausflüsse während der Trocken- und Starkregenphasen stimmen mit den Messungen sehr gut überein. Für die Simulation der Radionuklidausträge ist die Übereinstimmung zwischen Messungen und Simulationen von entscheidender Bedeutung, da korrekte Massenbilanzen nur durch eine korrekte Wasserbilanz erzielt werden. Die gemessenen Matrixpotenzialverläufe konnten in beiden Fässern innerhalb des im Experiment aufgetretenen Wertespektrums simuliert werden. Nennenswerte Abweichungen von den Messdaten traten in der oberen Messebene von Fass 3 und in der unteren von Fass 4 auf. Die simulierten profilgemittelten Wassergehalte am Ende des modellierten Zeitraumes betrugen 18,4 % (Fass 3) und 17,8 % (Fass 4). Die absoluten Abweichungen zu den Messwerten waren in beiden Fällen kleiner als 0,12 %.

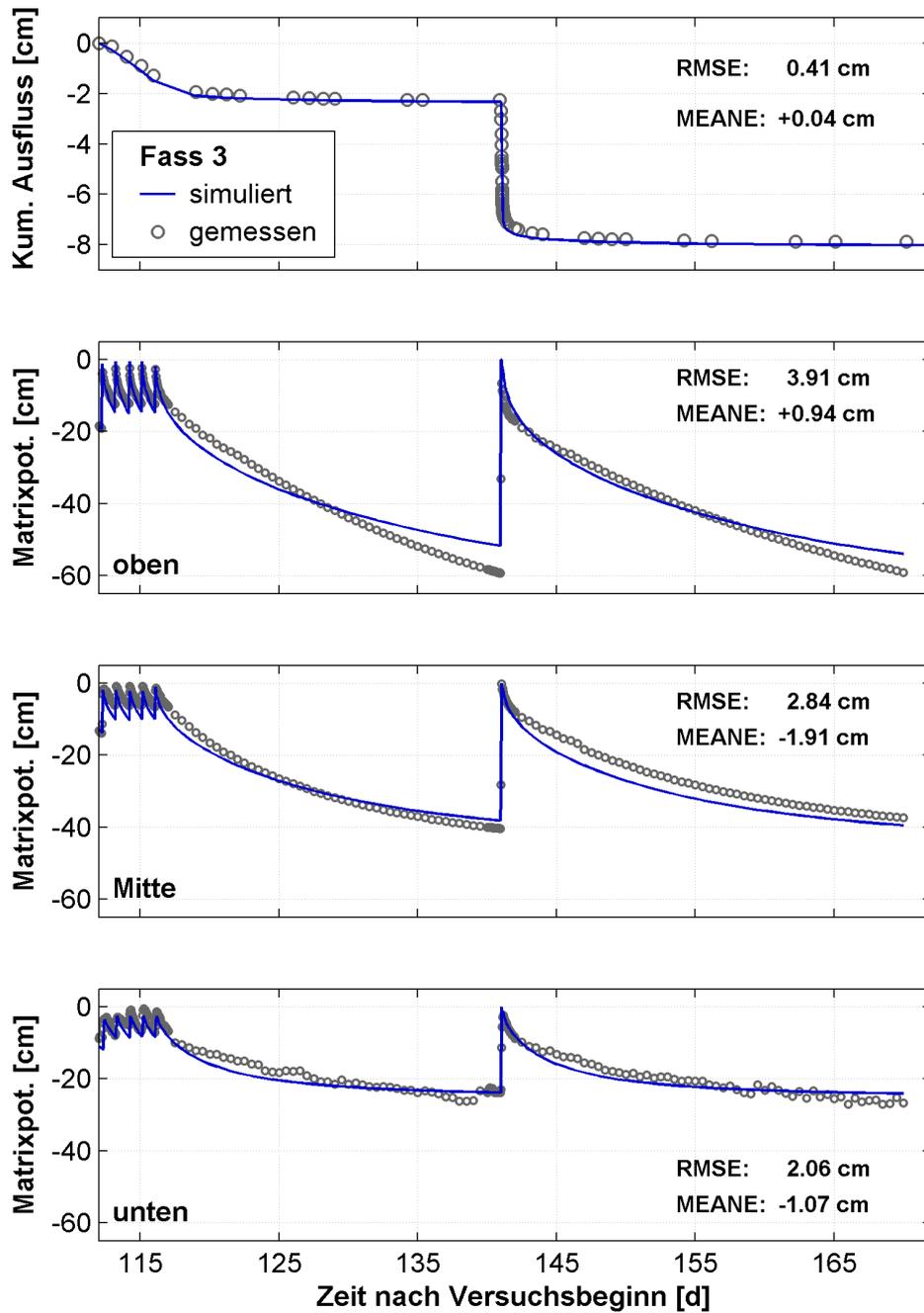


Abb. 5.5 In Fass 3 gemessene und simulierte Matrixpotenziale und kumulierter Ausfluss in dem Zeitraum, der für die inverse Parameterschätzung verwendet wurde

MEANE bezeichnet die mittlere Abweichung zwischen Messung und Modell, RMSE ist der root mean squared error.

Die hydraulischen Daten im Zeitraum vom 21.01.09 (Versuchstag 52) bis zum 22.03.2009 (Versuchstag 111) wurden benutzt, um das hydraulische Modell zu validieren. Hierzu wurde mit dem kalibrierten Modell die außerhalb des Kalibrierzeitraums liegende Wasserdynamik simuliert und mit den unabhängigen Messdaten verglichen. Die Ergebnisse sind in

Abb. 5.8 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Modelle für beide Fässer geeignet sind, um die hydraulischen Prozesse in den Versuchssystemen zu prognostizieren.

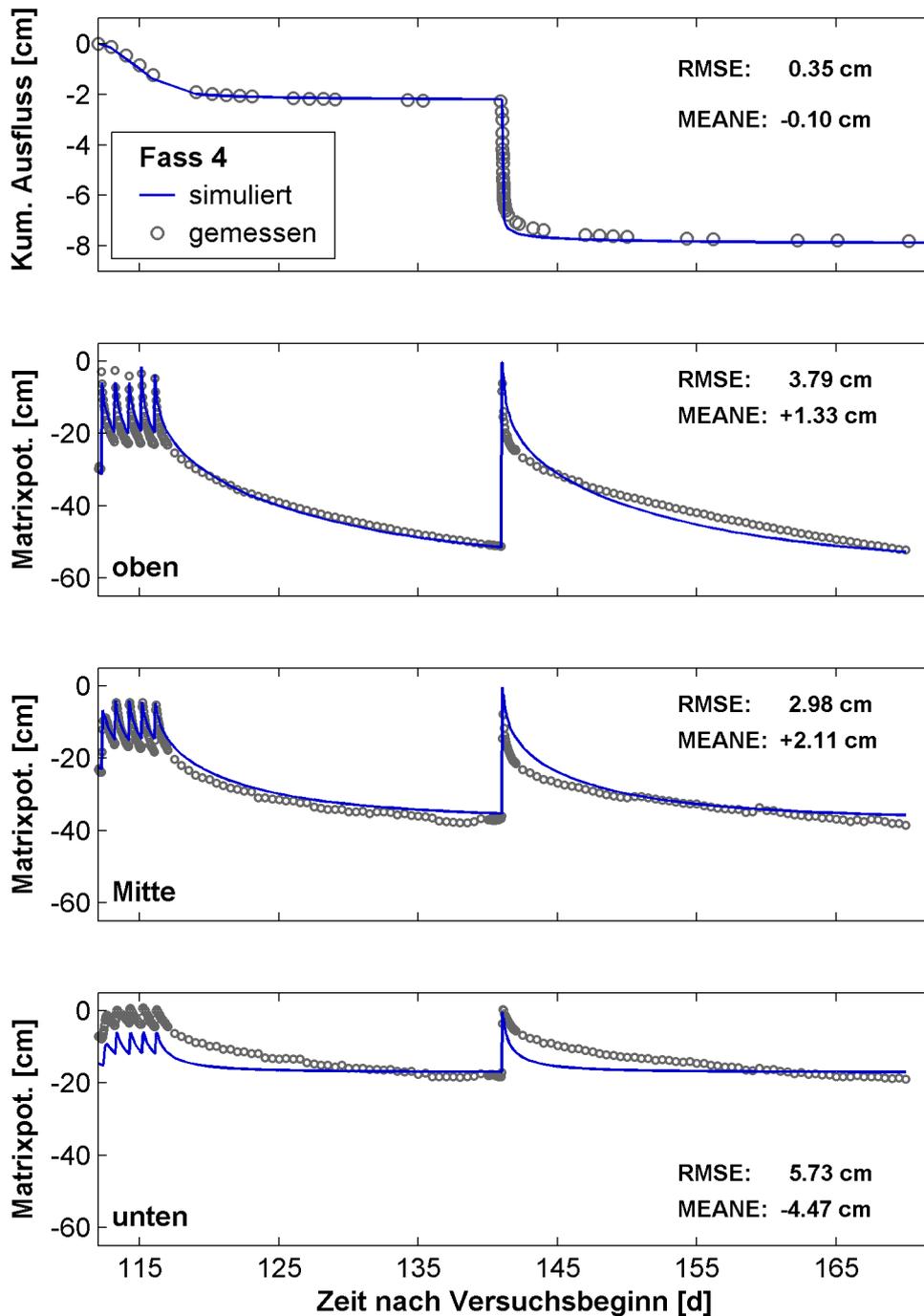


Abb. 5.6 In Fass 4 gemessene und simulierte Matrixpotenziale und kumulierter Ausfluss in dem Zeitraum, der für die inverse Parameterschätzung verwendet wurde

MEANE bezeichnet die mittlere Abweichung zwischen Messung und Modell, RMSE ist der root mean squared error.

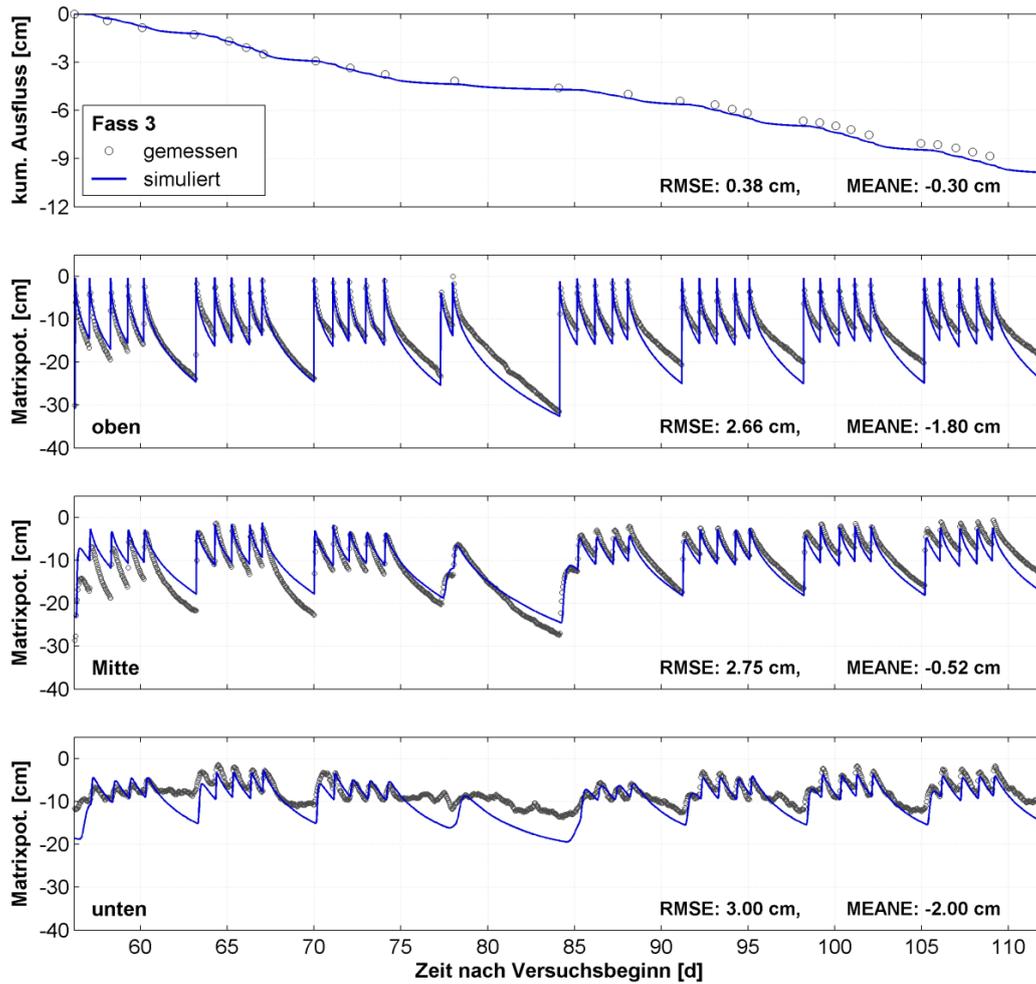


Abb. 5.7 Validierung der hydraulischen Parametrisierung für Fass 3; Messdaten liegen nicht in dem Zeitraum, der für die Parameterschätzung verwendet wurde

MEANE bezeichnet die mittlere Abweichung zwischen Messung und Modell, RMSE ist der root mean squared error.

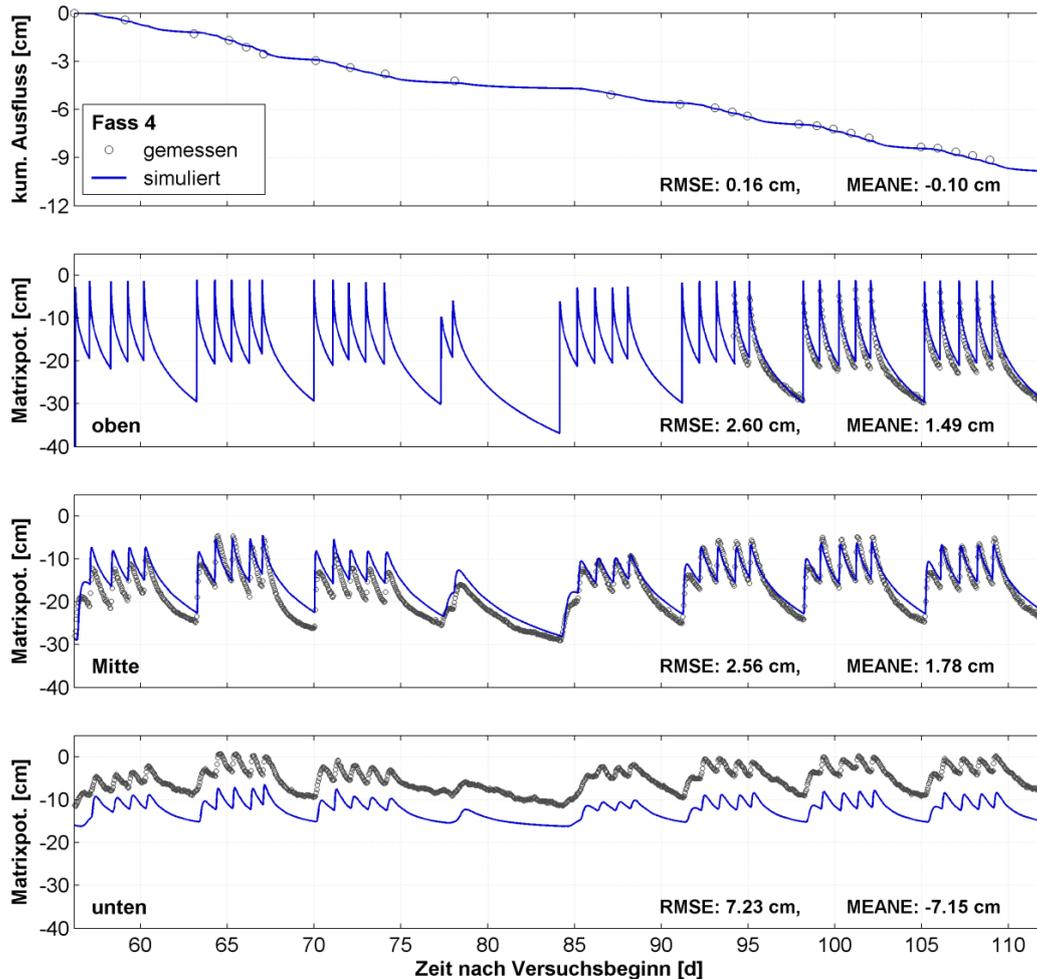


Abb. 5.8 Validierung der hydraulischen Parametrisierung für Fass 4; Messdaten liegen nicht in dem Zeitraum, der für die Parameterschätzung verwendet wurde; Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung

MEANE bezeichnet die mittlere Abweichung zwischen Messung und Modell, RMSE ist der root mean squared error.

5.1.1.2 Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung

Für die Fässer 1, 2, 5, 6, 7 und 8 wurde keine bodenhydrologische Instrumentierung durchgeführt und die bodenhydrologischen Funktionen nach dem VGM-Modell wurden ausschließlich aus den gemessenen kumulierten Ausflüssen durch inverse Modellierung bestimmt. In Abb. 5.9 sind die kumulativen Bewässerungsmengen, die gemessenen Ausflüsse sowie die aus der Wasserbilanz und den initialen Wassergehalten berechneten profilgemittelten Wassergehalte visualisiert. Alle Fässer erreichen spätestens 100 Tage nach Versuchsbeginn einen zeitlich konstanten profilgemittelten Wassergehalt, der zwischen 12 % und knapp über 20 % variiert. Die gemessenen und über inverse Mo-

dellierung mit der Richardsgleichung und dem VGM-Modell der hydraulischen Funktionen angepassten kumulierten Ausflüsse sind in Abb. 5.10 dargestellt.

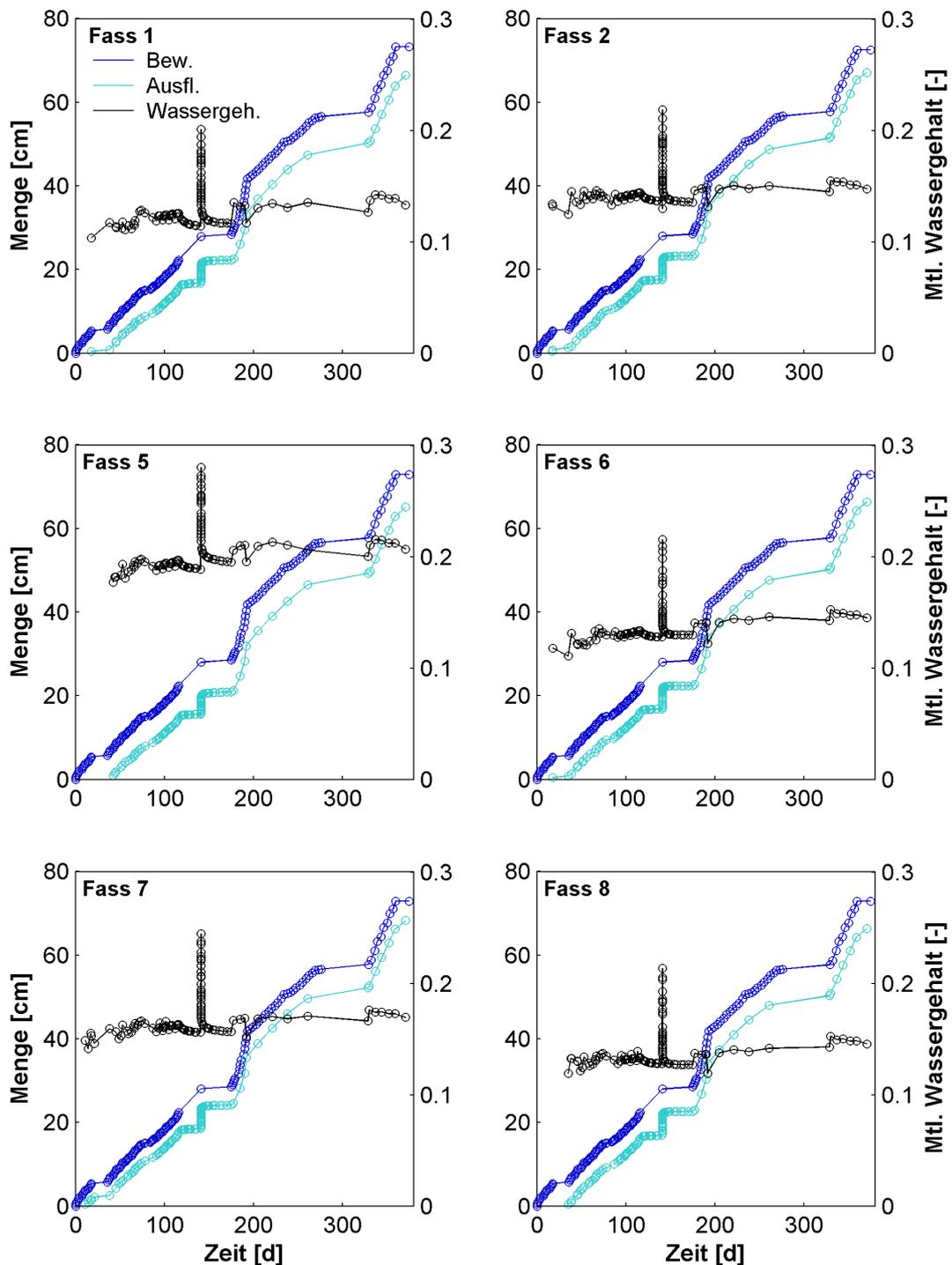


Abb. 5.9 Kumulative Bewässerung, kumulativer Ausfluss aus den Fässern und die aus der Wasserbilanz sowie den initialen Wassergehalten berechneten profilgemittelten Wassergehalte für die Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung

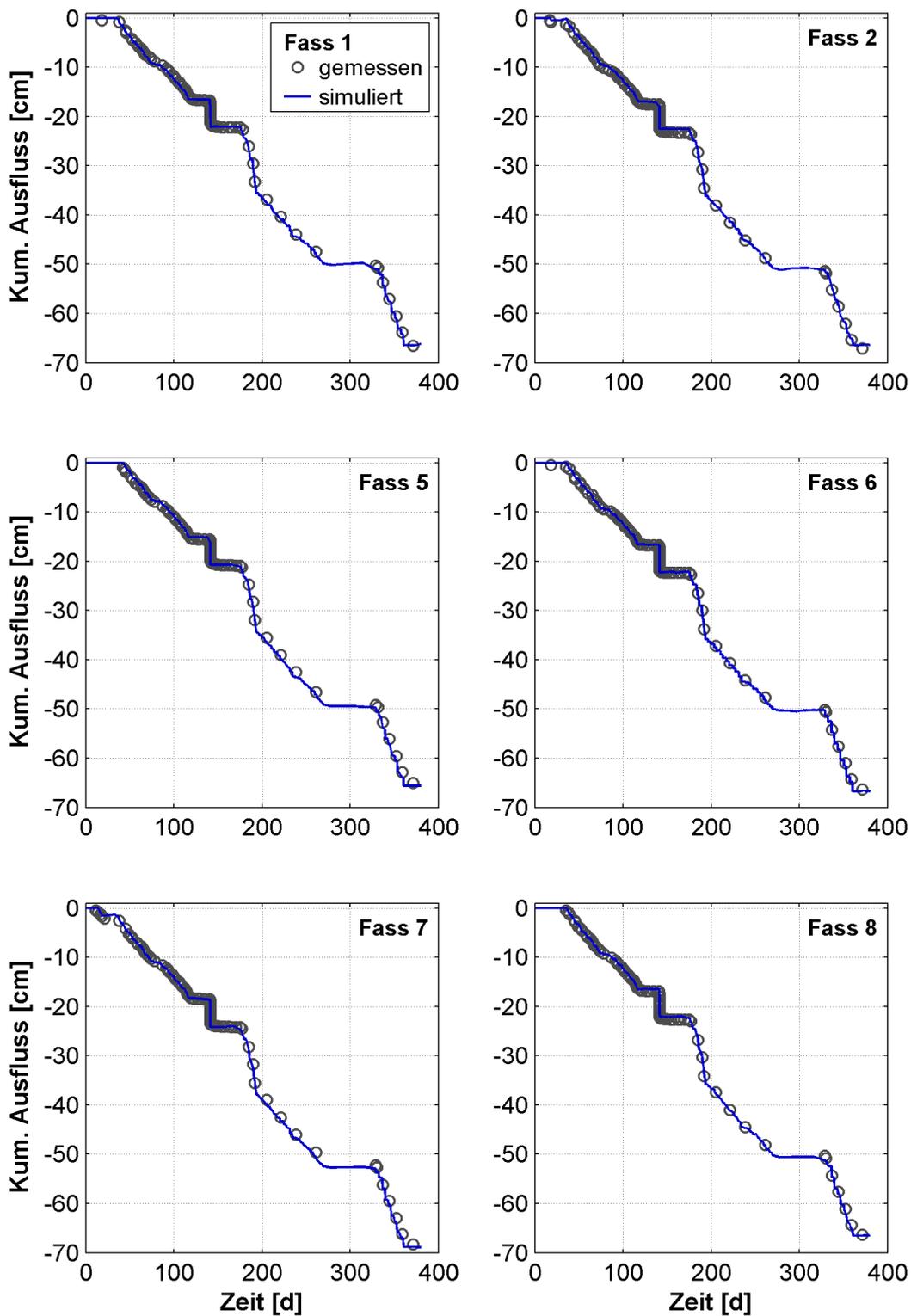


Abb. 5.10 Gemessene und durch inverse Modellierung angepasste kumulierte Ausflüsse aus den Fässern ohne bodenhydrologische Instrumentierung

Die auf der x-Achse aufgetragene Zeit ist die Zeit seit Versuchsbeginn.

Die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist in allen Fällen ausgezeichnet. Aufgrund der korrekten Beschreibung der Wasserbilanz durch das hydraulische Modell können die geschätzten hydraulischen Eigenschaften für die Modellierung des Stofftransports herangezogen werden. Die hydraulischen Funktionen sind in Abb. 5.11 zusammengefasst.

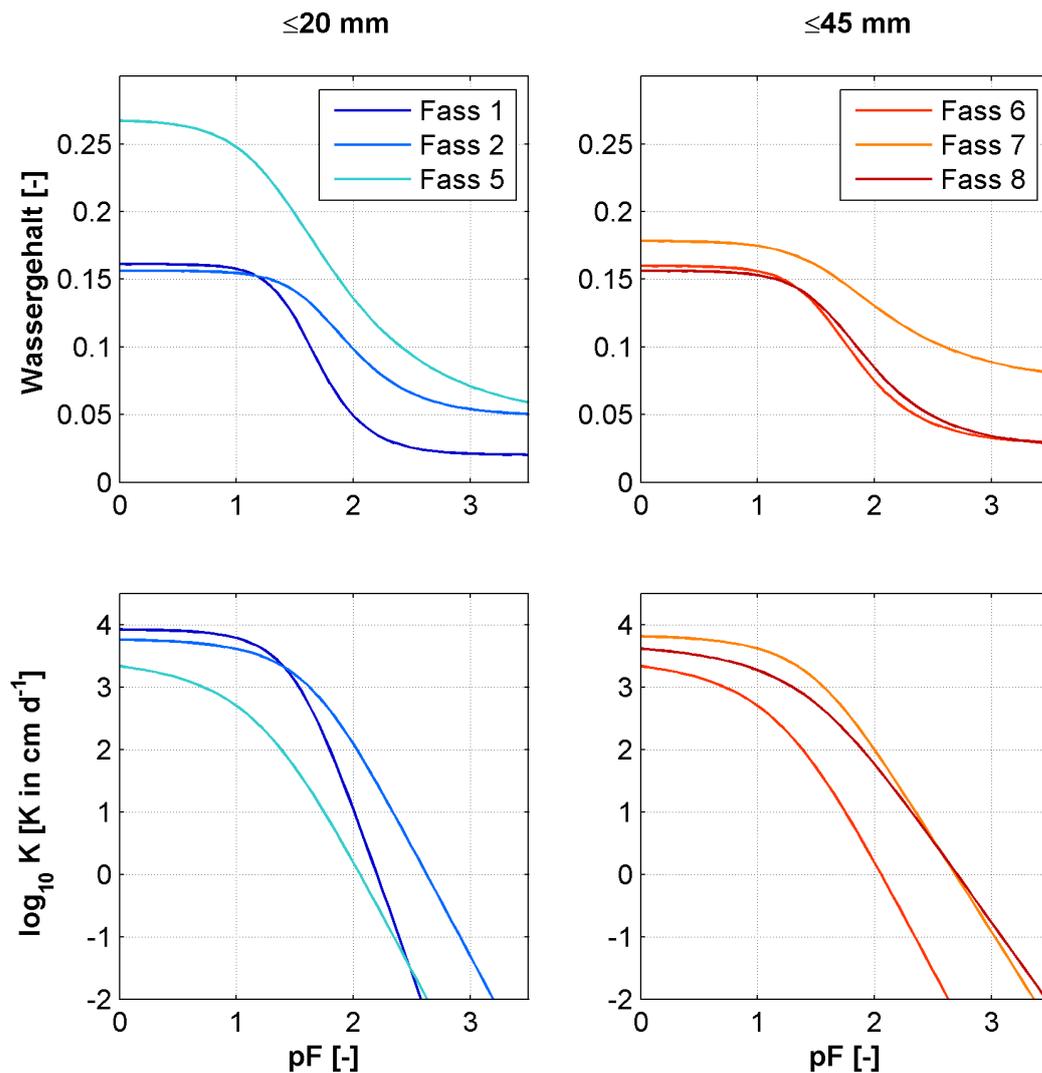


Abb. 5.11 Durch inverse Modellierung identifizierte bodenhydraulische Funktionen nach dem VGM-Modell für die Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung

Die geschätzten Retentionskurven reflektieren die Variabilität der profilgemittelten Wassergehalte. Bei der Bewertung der hydraulischen Eigenschaften ist zu beachten, dass diese grundsätzlich lediglich für den Potenzialbereich als zuverlässig anzusehen

sind, der durch die Perkolationsexperimente abgedeckt ist. Dieser Bereich entspricht pF-Werten zwischen 0,5 und 1,85. Aussagen über den Bereich nahe Wässersättigung (pF kleiner 0,3) und im mittleren bis trockenen Bereich (pF größer 1,85) können aus den Experimenten nicht gewonnen werden. Trotz dieser Einschränkungen ist festzuhalten, dass die hydraulischen Eigenschaften insgesamt eine gute Übereinstimmung untereinander zeigen, wenn man die Unterschiede in den initialen Wassergehalten berücksichtigt. Lediglich der Zementmörtel in Fass 5 zeigt gegenüber allen anderen Fässern eine deutlich ausgeprägtere Wasserspeicherung.

5.1.2 Inverse Simulation des Tracerdurchbruchs

Die Ergebnisse der inversen Simulation des Tracertransports in den 8 Fässern mit dem MIM sind in Abb. 5.12 dargestellt. Grundlage für die Simulation des Wasserflusses bildeten die oben diskutierten hydraulischen Funktionen nach dem VGM-Modell. In den Diagrammen sind die Gesamtmassen in den Systemen gegen die Zeit seit der Tracerapplikation aufgetragen, weil die Messdaten in dieser Form in die Zielfunktion zur Parameterschätzung eingingen. Aufgrund der Nebenbedingung, dass im MIM der immobile Wassergehalt kleiner als der residuale Wassergehalt sein muss ($\theta_{im} < \theta_r$), reichten die geschätzten immobilen Wassergehalte für die Fässer 1, 2 und 5 bis 8 nicht aus, um den schnellen Transport des Perchlorats durch die Betonschüttungen simulieren zu können. Die in der Simulation berechneten größeren Aufenthaltszeiten des Tracers in den Systemen, basieren auf einer Überschätzung des mobilen Wassergehalts θ_m , welcher der Differenz aus dem Wassergehalt und dem immobilen Wassergehalt entspricht. Da die Simulationen mit der CDE entsprechend auch nicht in der Lage waren, die Tracerdurchbrüche zu beschreiben, wurde auf die Darstellung der Simulationsergebnisse mit der CDE verzichtet. Um den Tracertransport durch die Materialien simulieren zu können, wurden anschließend die residualen Wassergehalte iterativ erhöht, um höhere Werte des immobilen Wassergehalts während der Lösung des inversen Problems zulassen zu können, was analog zu geringeren Werten des mobilen Wassergehalts und einem schnelleren Stofftransport im Modell führte. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.13 dargestellt. Aus der in allen Fällen exzellenten Übereinstimmung zwischen Messungen und Simulationen wird deutlich, dass der Tracertransport durch alle acht Fässer mit diesem Ansatz beschrieben werden konnte. Abschließend wurden die geänderten bodenhydraulischen Eigenschaften auf ihre Eignung überprüft, die Wasserbilanz in den Fässern 1, 2 und 5 bis 8 korrekt zu beschreiben. Die Darstellung der Ergebnisse in Abb. 5.14 belegt, dass dies der Fall war, so dass eine Simulation des

Austrags der Radionuklide aus den Fässern auf die im nächsten Abschnitt zusammengestellten, invers bestimmten Parameter gestützt werden konnte.

5.1.3 Zusammenfassende Darstellung der bestimmten Parameter

In Tab. 5.1 sind die durch inverse Modellierung bestimmten bodenhydraulischen Parameter (VGM-Parametrisierung) sowie die Parameter des MIM für alle acht Versuchsfässer zusammengefasst.

Eine Interpretation der Parameter des van Genuchten-Mualem Modells wird durch die Tatsache erschwert, dass in den Experimenten nur hydraulische Zustände, die den pF-Werten zwischen 0,5 und 1,85 entsprechen, realisiert wurden. Zudem ist der Informationsgehalt der Experimente in Bezug auf die Bestimmung bodenhydraulischer Eigenschaften als gering einzustufen, da der schnelle Wasserfluss dominierte und in sechs der acht Fässer keine in situ Messung bodenhydraulischer Zustandsvariablen vorgenommen wurde. Aus theoretischen Studien ist bekannt, dass kumulative Ausflüsse allein nicht ausreichend Information für die präzise Bestimmung bodenhydraulischer Funktionen bereitstellen [DUR 08]. Ein Vergleich der Werte des Parameters α der van-Genuchten Parametrisierung zeigt, dass die Fässer 1, 2, 6, 7 und 8 größenordnungsmäßig gleiche Werte von ca. $0,02 \text{ cm}^{-1}$ annehmen. Interpretiert man den Parameter als approximativen Reziprokwert des Lufteintrittspunkts des porösen Mediums, so fällt auf, dass die Werte von α unrealistisch gering sind. Für Betonbruchmaterialien sind im Prinzip Lufteintritte bei Matrixpotenzialen zwischen -1 und -10 cm zu erwarten, was Werten von α zwischen $0,1$ und 1 cm^{-1} entspricht. Offensichtlich spiegeln die an den Versuchssystemen bestimmten Werte Eigenschaften der Feinkornfraktion wider. Dies ist im Einklang mit der oben getroffenen Feststellung, dass der Bereich nahe der Wassersättigung und damit der Bereich des Lufteintrittspunkts durch die Versuche nicht abgedeckt wurde. Die Aussagen bezüglich des Parameters α gelten analog für Fass 5. Lediglich für die Fässer 3 und 4 erscheinen die Werte für α repräsentativ. Dies wird allerdings durch die bestimmten Werte des van-Genuchten-Parameters n eingeschränkt, der mit Werten kleiner 1,2 die Interpretation des Parameters α als Reziprokwert des Lufteintrittspunkts verunmöglicht, da die resultierenden Retentionsfunktionen keinen scharfen Lufteintrittspunkt aufweisen (siehe auch Abb. 5.4). Die Werte des Parameters n der anderen Fässer bestätigen die oben getroffene Aussage, dass die bestimmten hydraulischen Funktionen die Eigenschaften der Feinkornfraktion widerspiegeln und nicht repräsentativ für gröbere Betonbruchstücke sind. Die Werte liegen im Bereich von

1,6 bis 2,5 und entsprechen somit eher feinsandigen bis lehmigen Substraten. Für Sande sind je nach Sortierungsgrad und Korngröße n -Werte zwischen 2 und 8 zu erwarten, wobei für Grobsande Werte größer 3 anzunehmen wären. Bei der Betrachtung der bestimmten K_s -Werte ist zu berücksichtigen, dass der Zustand vollständiger Wassersättigung in den Experimenten nicht realisiert wurde. Die bestimmten Werte stellen somit eher untere Schranken der gesättigten Leitfähigkeit dar. Sämtliche Werte liegen zwischen 1 000 und 10 000 cm d^{-1} , was typisch für Sande ist. Auffallend ist, dass die Fässer 3 und 4 die geringsten Werte aufweisen, was gut mit den geringen Werten von n korrespondiert, allerdings weniger gut mit den hohen Werten von α . Eine Diskriminierung der hydraulischen Eigenschaften zwischen den Fässern unterschiedlicher Korngrößen ist ebenfalls nicht möglich. Zusammenfassend führt die Interpretation der hydraulischen Parameter somit zu widersprüchlichen Ergebnissen. Die Parameter in Tab. 5.1 sollten somit weder für Simulationen der Austrocknung noch die Simulation des gesättigten Wasserflusses in Deponiekörpern unkritisch übernommen werden. Sie sind lediglich als Fitting-Parameter und als repräsentativ für die untersuchten Versuchssysteme und deren experimentell realisierten Potenzialbereich anzusehen.

Die aus den Tracerdurchbrüchen bestimmten Parameter des MIM zeigen übereinstimmend, dass für den Tracer kein Austausch zwischen der mobilen und immobilen Region feststellbar ist, da die Werte für den Austauschkoefizienten ω sämtlich bei 10^{-11} d^{-1} liegen. Den mittleren Wassergehalten in den Fässern zwischen 15 und 25 % stehen immobile Wassergehalte zwischen 10 und 20 % gegenüber. Entsprechend schwanken die Anteile mobilen Wassers zwischen 2,4 und 5,3 % und sind als sehr gering einzustufen. Folglich ist der Stofftransport in den Fässern stark durch präferenzielle Fließwege geprägt, da nur 2 – 5 % des wassergefüllten Porenraums direkt am Stofftransport beteiligt sind. Die in Tab. 5.1 angegebenen Mittelwerte der Wassergehalte und der mobilen Wassergehalte sind zeitlich gemittelt. Bei den invers bestimmten Dispersionslängen zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Fässern, die mit Betonbruchmaterial kleiner 20 mm (Fass 1 bis 5) und denen, die mit Bruchmaterial < 45 mm gefüllt wurden (Fässer 6 bis 8). Für erstere liegen die Dispersionslängen zwischen 1,08 und 4,33 cm, für letztere jedoch mit Werten zwischen 6,33 und 13,95 cm deutlich höher. Das Verhältnis aus Dispersionslänge zur Höhe der Schüttungen liegt somit bei 1/60 bis 1/15 für Bruchmaterial < 20 mm sowie 1/10 bis 1/4 für Bruchmaterial < 45 mm. Es ist zu beachten, dass die Tracerversuche keine Information über die Verteilung der Sorptionsplätze in der mobilen und immobilen Region liefern, da inerte Tracer keiner Sorption unterliegen.

Tab. 5.1 Überblick über die durch inverse Simulation geschätzten Parameter für die acht Versuchsfässer

	Fass 1	Fass 2	Fass 3	Fass 4
Beton	NB	NB	SSB	SSB
Kontaminationsmethode	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.
Korngröße [mm]	< 20	< 20	< 20	< 20
θ_r [-]	0,020	0,049	0,118	0,127
θ_s [-]	0,161	0,156	0,209	0,206
α [cm ⁻¹]	0,028	0,019	0,796	0,375
n [-]	2,492	2,027	1,114	1,171
K_s [cm d ⁻¹]	8407	5942	1123	1063
τ [-]	0,245	-0,518	0,146	3,616
θ_r^* [-]	0,110	0,120	-	-
θ_m [-]	0,097	0,116	0,139	0,146
λ [cm]	1,08	4,33	1,92	2,19
ω [d ⁻¹]	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
mittlerer Wassergehalt [-]	0,145	0,150	0,192	0,188
mittlerer mobiler Wassergehalt [-]	0,048	0,034	0,053	0,042
mittlerer Anteil mobilen Wassers [-]	0,331	0,227	0,276	0,223
	Fass 5	Fass 6	Fass 7	Fass 8
Beton	ZM	SSB	SSB	SSB
Kontaminationsmethode	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.
Korngröße [mm]	< 20	< 45	< 45	< 45
θ_r [-]	0,046	0,028	0,074	0,026
θ_s [-]	0,268	0,160	0,178	0,156
α [cm ⁻¹]	0,046	0,025	0,024	0,022
n [-]	1,566	2,038	1,605	1,893
K_s [cm d ⁻¹]	3179	6778	5114	5107
τ [-]	0,747	-1,066	-0,963	-1,222
θ_r^* [-]	0,210	0,135	0,150	0,115
θ_m [-]	0,203	0,130	0,146	0,112
λ [cm]	1,23	13,95	10,31	6,33
ω [d ⁻¹]	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
mittlerer Wassergehalt [-]	0,250	0,154	0,173	0,148
mittlerer mobiler Wassergehalt [-]	0,047	0,024	0,027	0,036
mittlerer Anteil mobilen Wassers [-]	0,188	0,156	0,156	0,243

NB: Normalbeton, SSB: Strahlenschutzbeton, ZM: Zementmörtel; θ_r^* bezeichnet den residualen Wassergehalt, der für die Simulation des Tracerdurchbruchs nach oben angepasst werden musste. Für die Fässer 3 und 4 konnte der Originalwert verwendet werden.

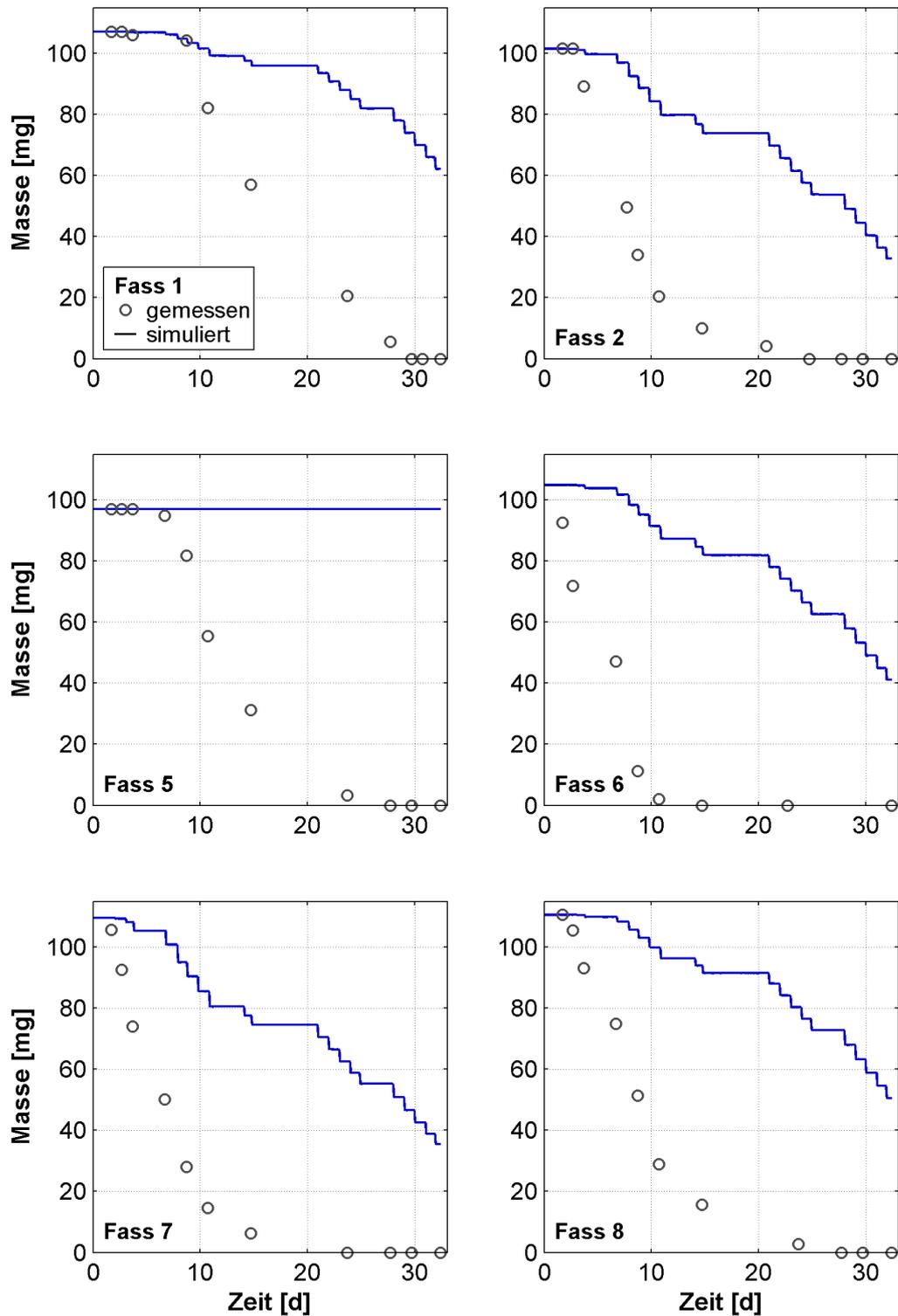


Abb. 5.12 Mit dem MIM invers simulierte Tracerdurchbrüche unter Verwendung der zuvor bestimmten hydraulischen Eigenschaften (Linien) sowie die entsprechenden Messwerte (Kreise)

Aufgetragen sind die Tracermassen im System gegen die Zeit seit Tracerapplikation.

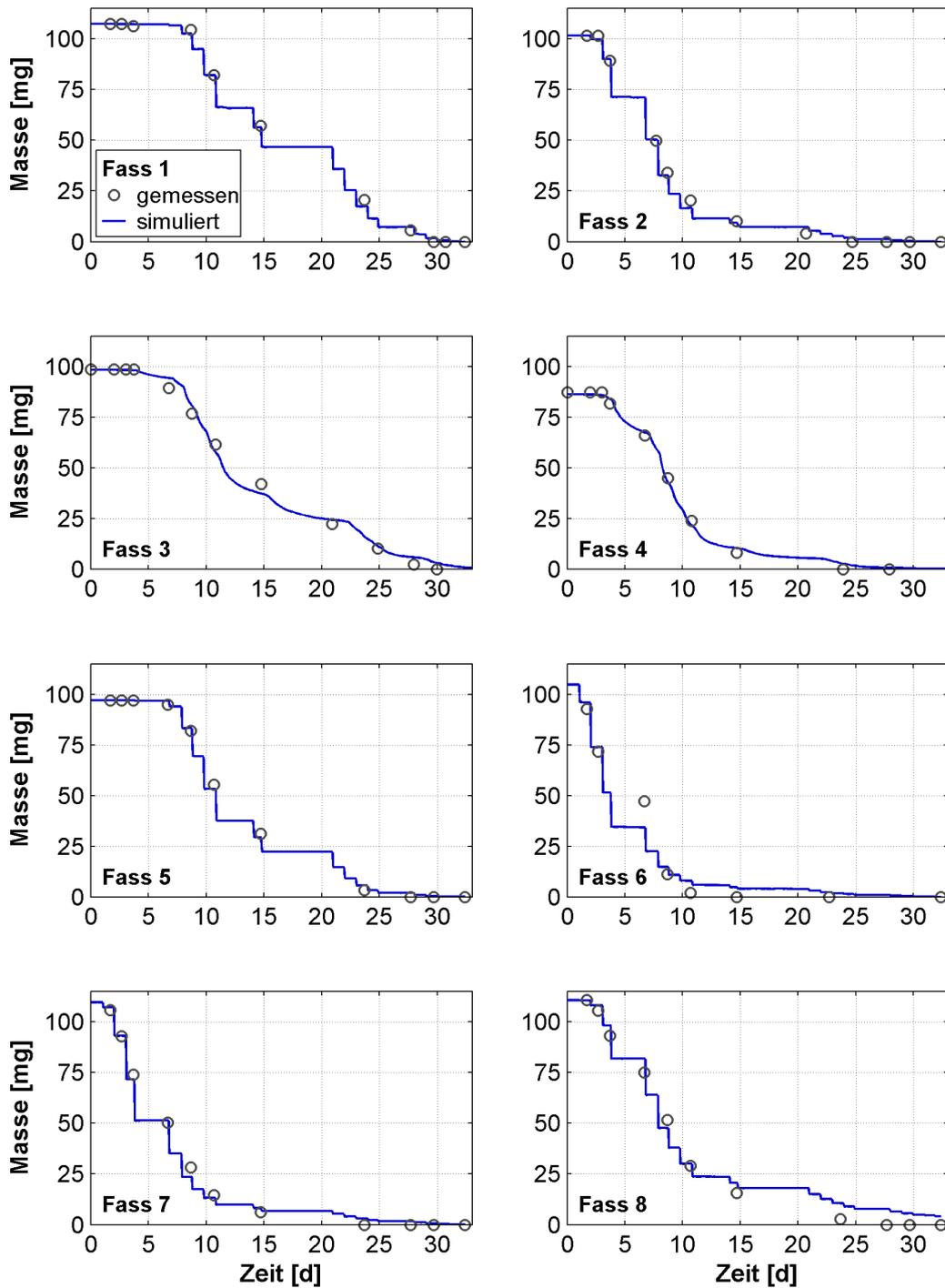


Abb. 5.13 Mit dem MIM invers simulierte Tracerdurchbrüche (Linien) sowie die entsprechenden Messwerte (Kreise); zusätzlich zu den invers bestimmten MIM-Parametern wurde der Residualwassergehalt manuell angepasst
Aufgetragen sind die Tracermassen im System gegen die Zeit seit Tracerapplikation.

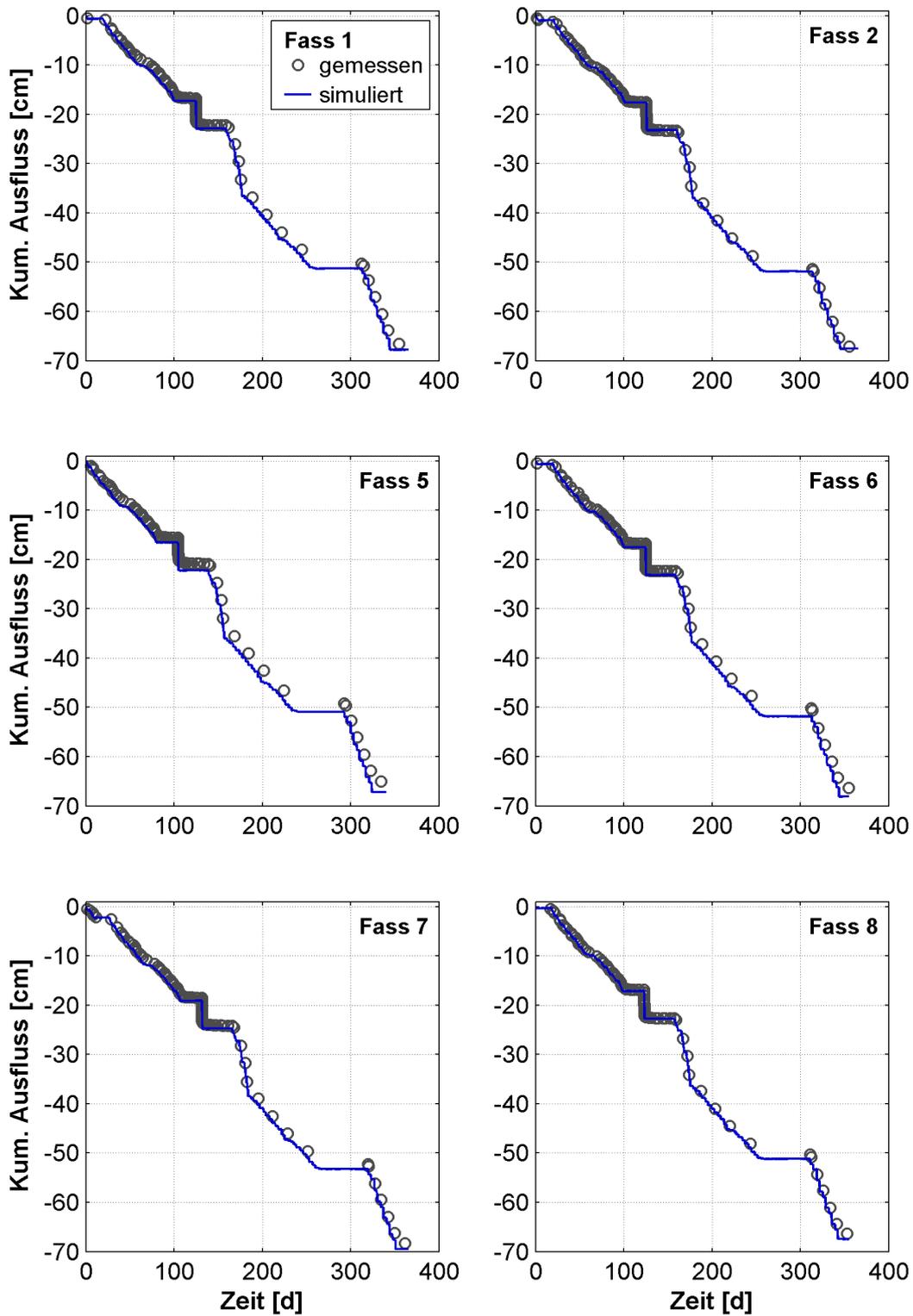


Abb. 5.14 Simulation der kumulativen Ausflüsse unter Verwendung der bei der Stofftransportsimulation angepassten Residualwassergehalte (Linien) sowie gemessene kumulative Ausflüsse (Kreise)

Die auf der x-Achse aufgetragene Zeit ist die Zeit seit erstem Wasseraustritt.

5.1.4 Austräge von Radionukliden und Hauptkomponenten

In Abb. 5.15 sind die pH-Werte der Perkolate in Abhängigkeit von der kumulativ ausgeflossenen Wassermenge dargestellt. Die Absolutwerte liegen bei ca. 12,5 und variieren zwischen den Fässern um eins, wobei die Werte für alle Fässer während des betrachteten Zeitraumes um ca. eins abnehmen.

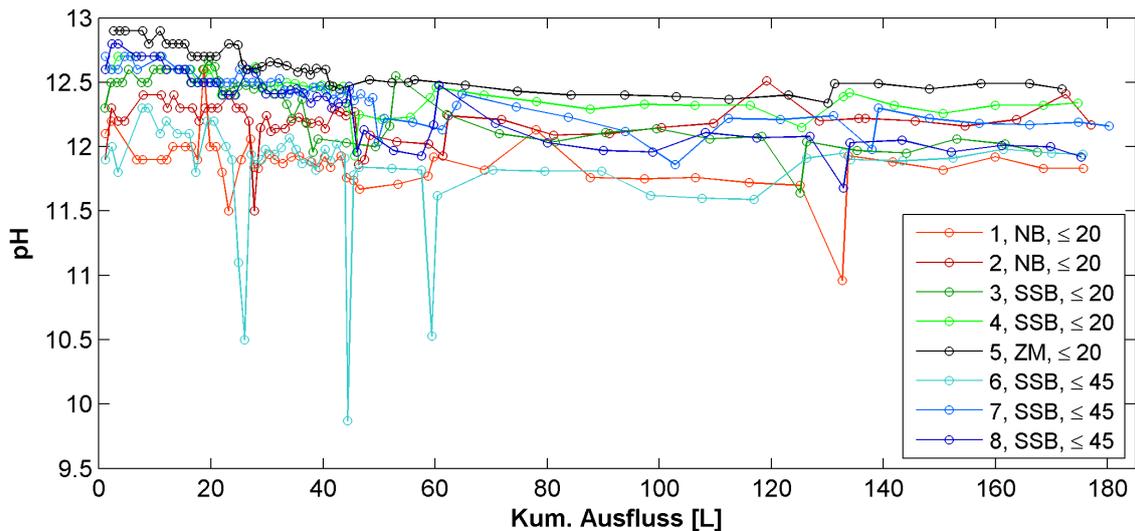


Abb. 5.15 pH-Werte der Perkolate aus den Fässern 1 bis 8

Neben der Fassnummer ist die Betonart Normalbeton (NB), Strahlenschutzbeton (SSB) oder Zementmörtel (ZM) sowie die Korngrößen der Substrate angegeben.

In Abb. 5.16 bis Abb. 5.23 sind die Konzentrationen der Radionuklide Uran, Thorium, Iod und Radium sowie der Elemente Kalzium und Magnesium und des Sulfats gegen die kumulativ ausgeflossene Wassermenge dargestellt. Die Balkenhöhen geben die Konzentration in jeder aufgefangenen Probe an, die Balkenbreiten zeigen das Volumen der Eluatproben. Der Flächeninhalt eines Balkens ist somit ein Maß für die Absolutmasse des Stoffes in der Probe. Die gestrichelten Linien zeigen die Zeitpunkte am Ende mehrwöchiger Berechnungspausen an, sodass sich die Balken rechts von den gestrichelten Linien auf die ersten Perkolatproben nach längeren Fliesunterbrechungen beziehen.

Zu beachten ist, dass für Uran²³⁸, Thorium²³², Iod¹²⁷ und Sulfat dargestellte Nullkonzentrationen Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze entsprechen. Für Radium, Kalzium und Magnesium wurde nur selektiv quantitativ analysiert, so dass die darge-

stellten Nullkonzentrationen hier als Datenlücken zu interpretieren sind. Zusätzlich sind in Abb. 5.15 bis Abb. 5.23 für die Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³² und Iod¹²⁷ sowie für Sulfat auf den rechten Achsen die kumulativ ausgetragenen Massen, normiert auf die Gesamtmasse im Versuchscontainer zu Beginn der Experimente als blaue Linie dargestellt. Für das Radium und Kalzium ist eine solche Darstellung nicht möglich, da hier die quantitative Analyse nur selektiv erfolgen konnte.

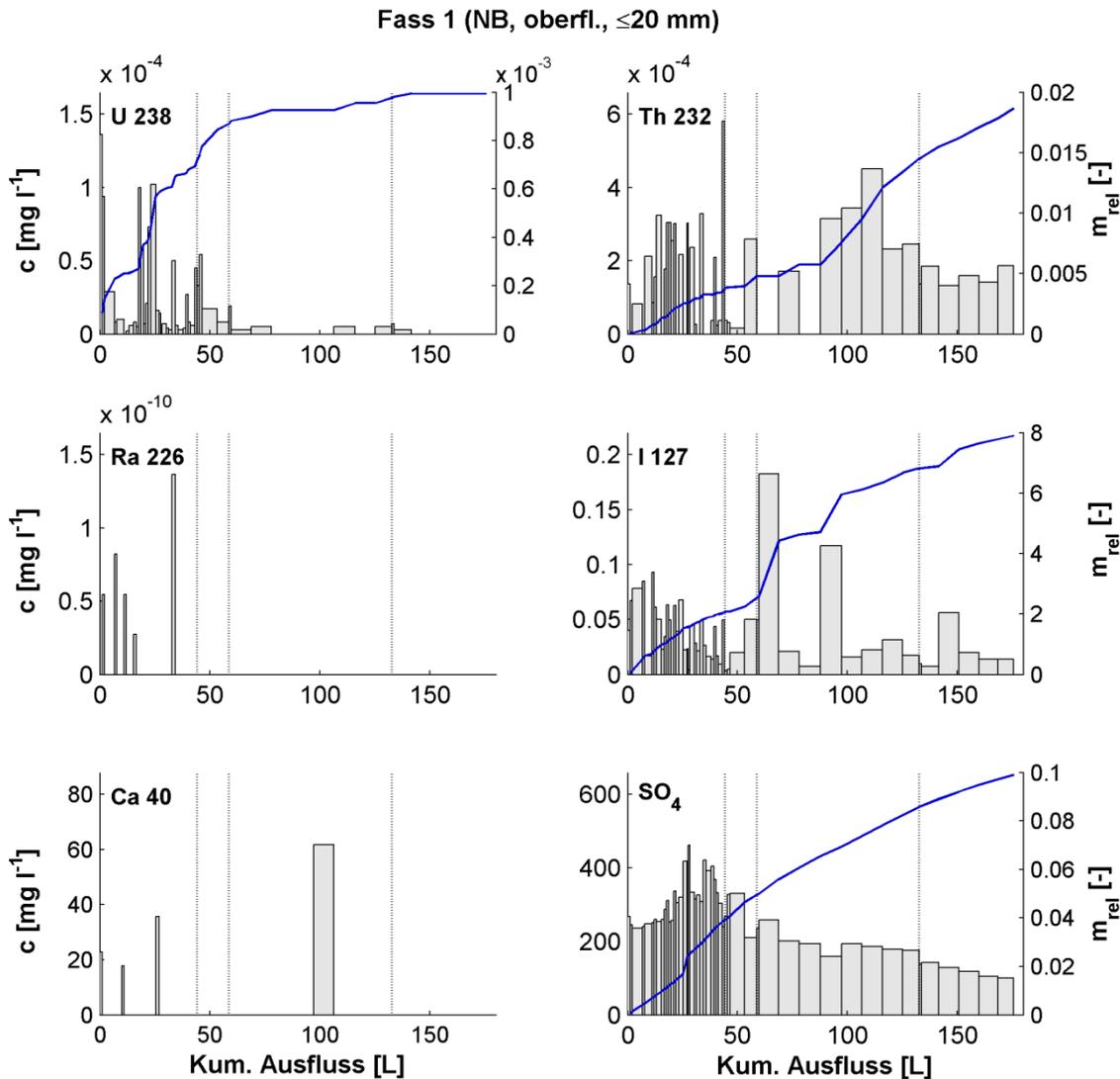


Abb. 5.16 Stoffaustrag Fass 1 (Normalbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤20 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Balkenbreite gibt das jeweilige Volumen der Einzelproben an. Zeiträume mit mehrwöchigen Fließunterbrechungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

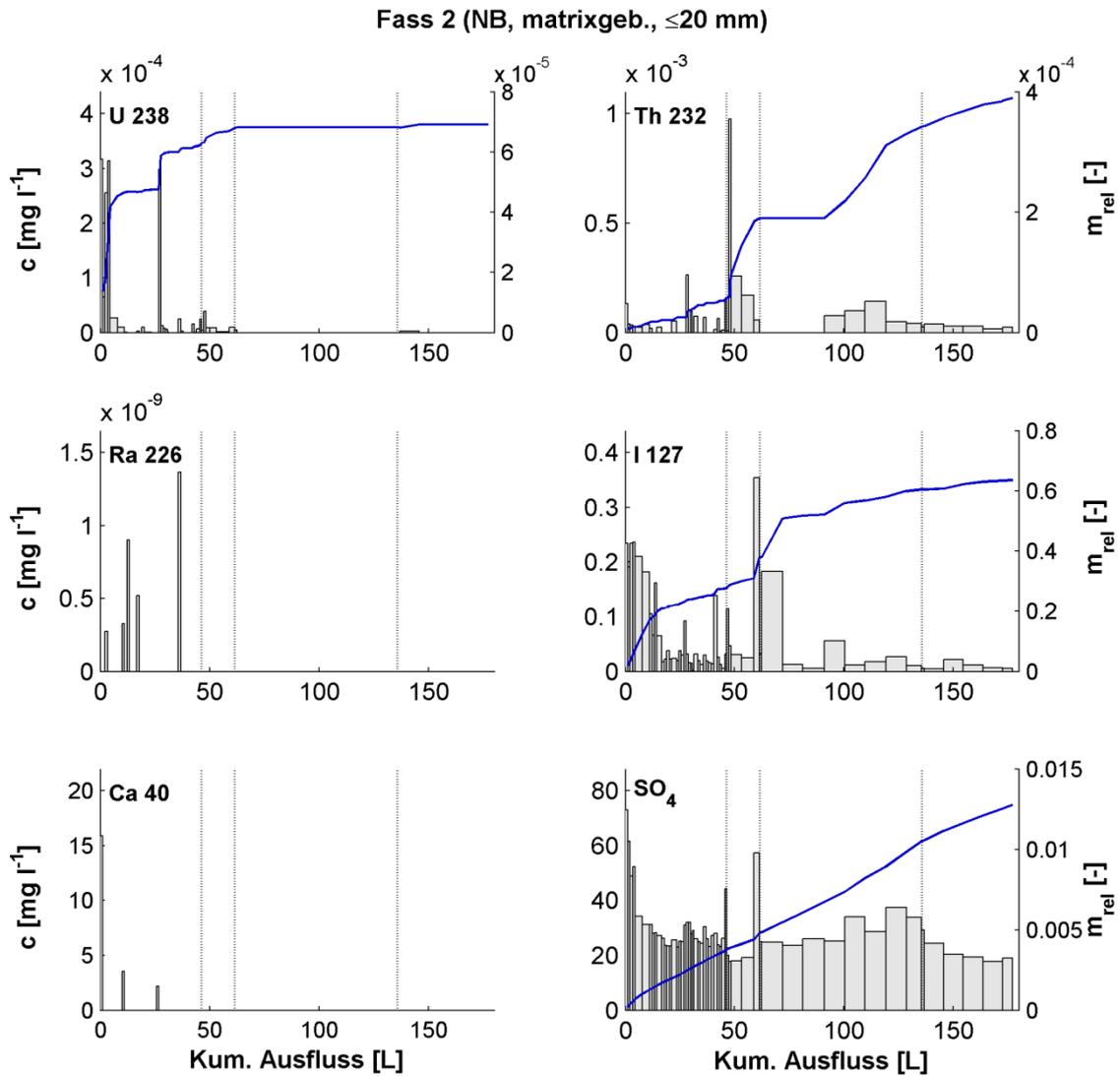


Abb. 5.17 Stoffaustrag Fass 2 (Normalbeton, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

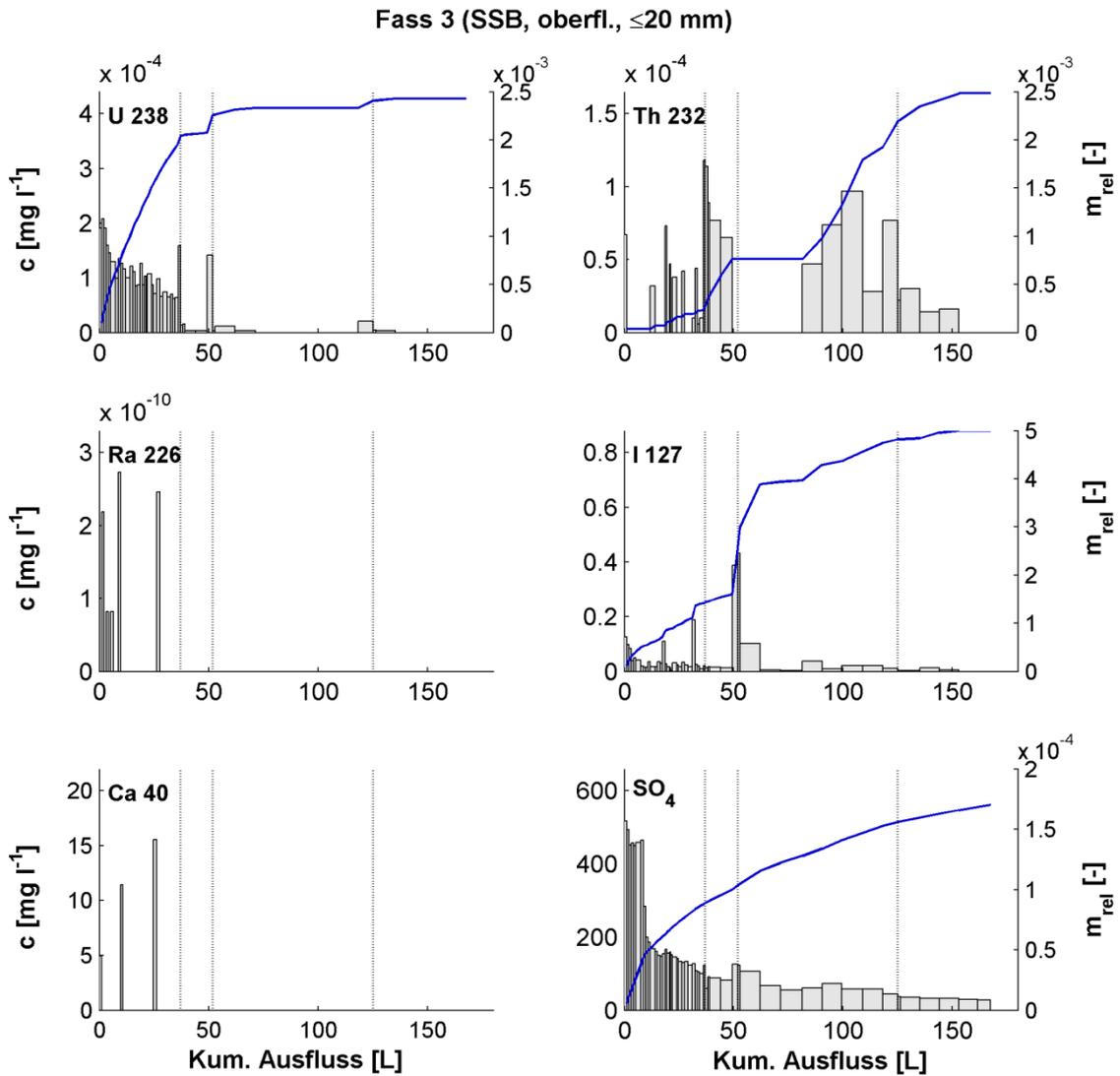


Abb. 5.18 Stoffaustrag Fass 3 (Strahlenschutzbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

Fass 4 (SSB, matrixgeb., ≤ 20 mm)

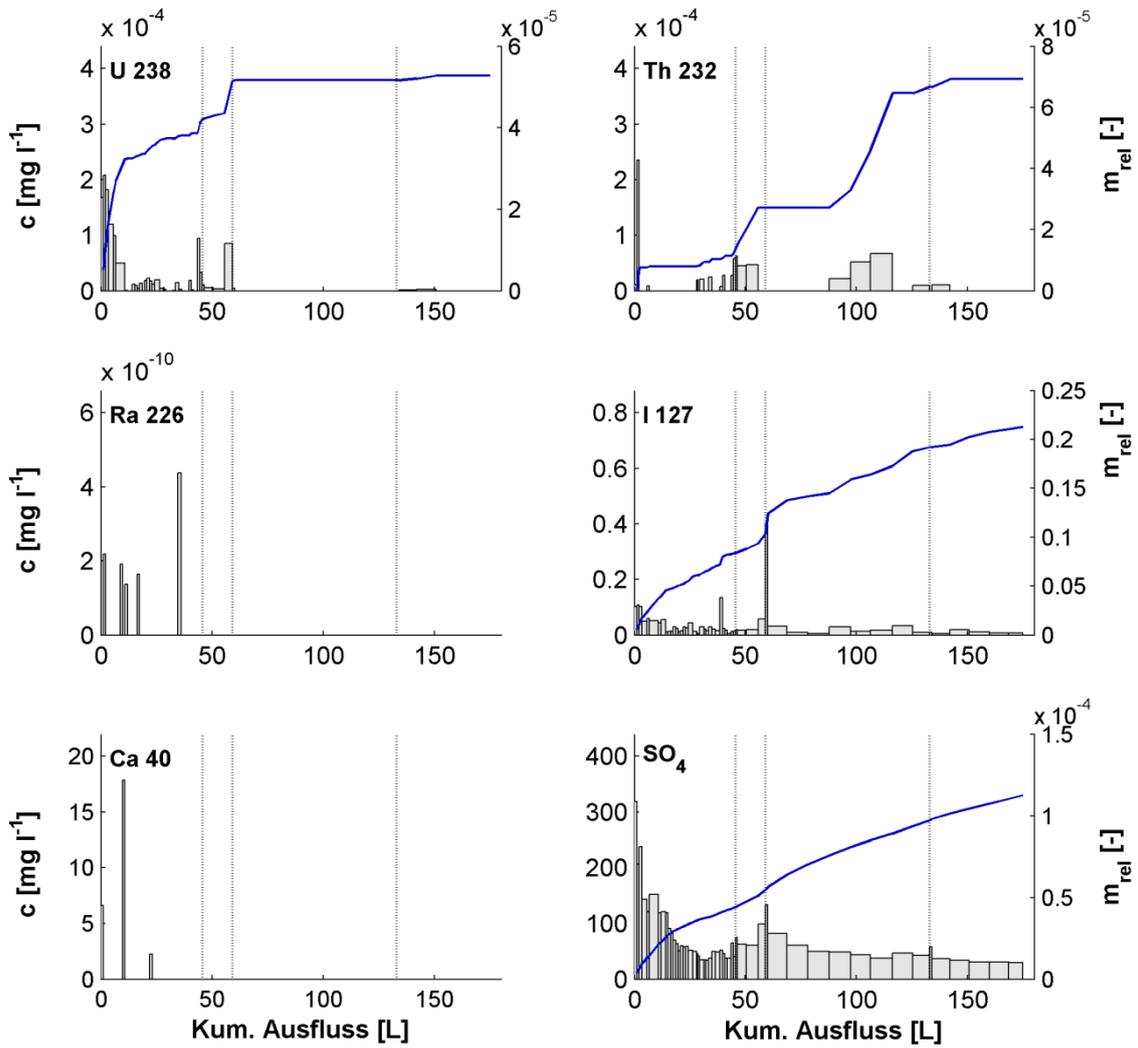


Abb. 5.19 Stoffaustrag Fass 4 (Strahlenschutzbeton, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

Fass 5 (ZM, matrixgeb., ≤20 mm)

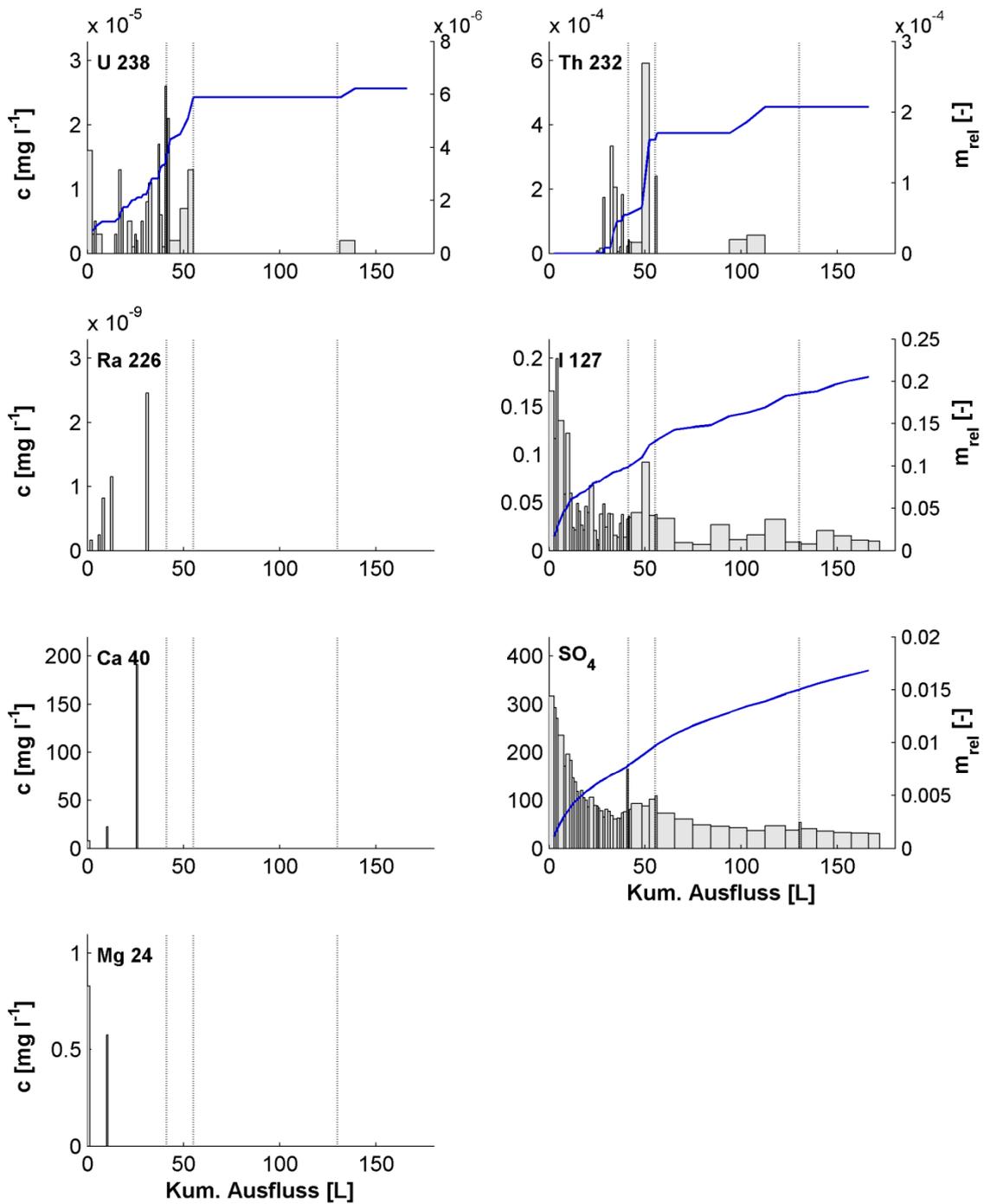


Abb. 5.20 Stoffaustrag Fass 5 (Zementmörtel, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

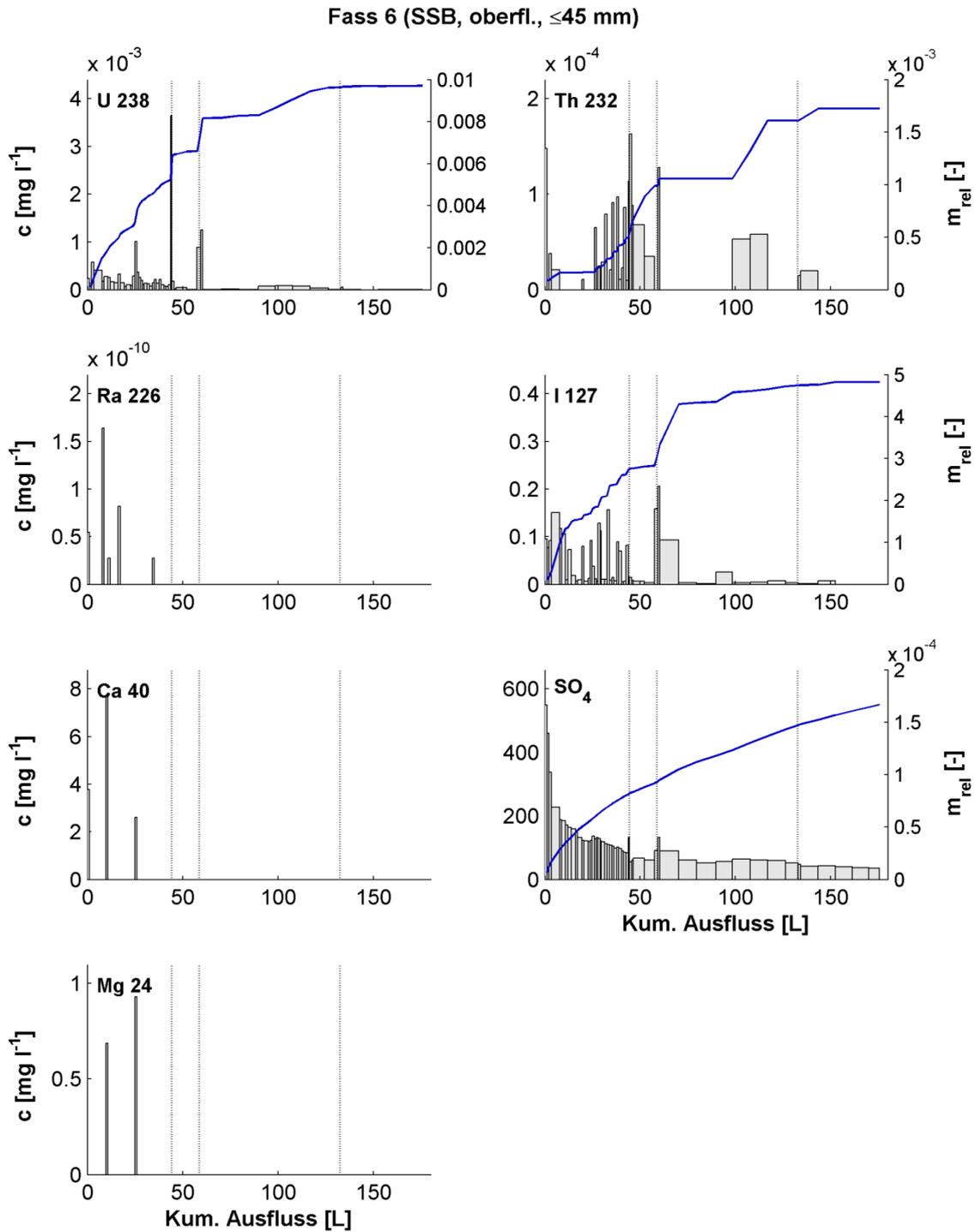


Abb. 5.21 Stoffaustrag Fass 6 (Strahlenschutzbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤ 45 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

Fass 7 (SSB, matrixgeb., ≤45 mm)

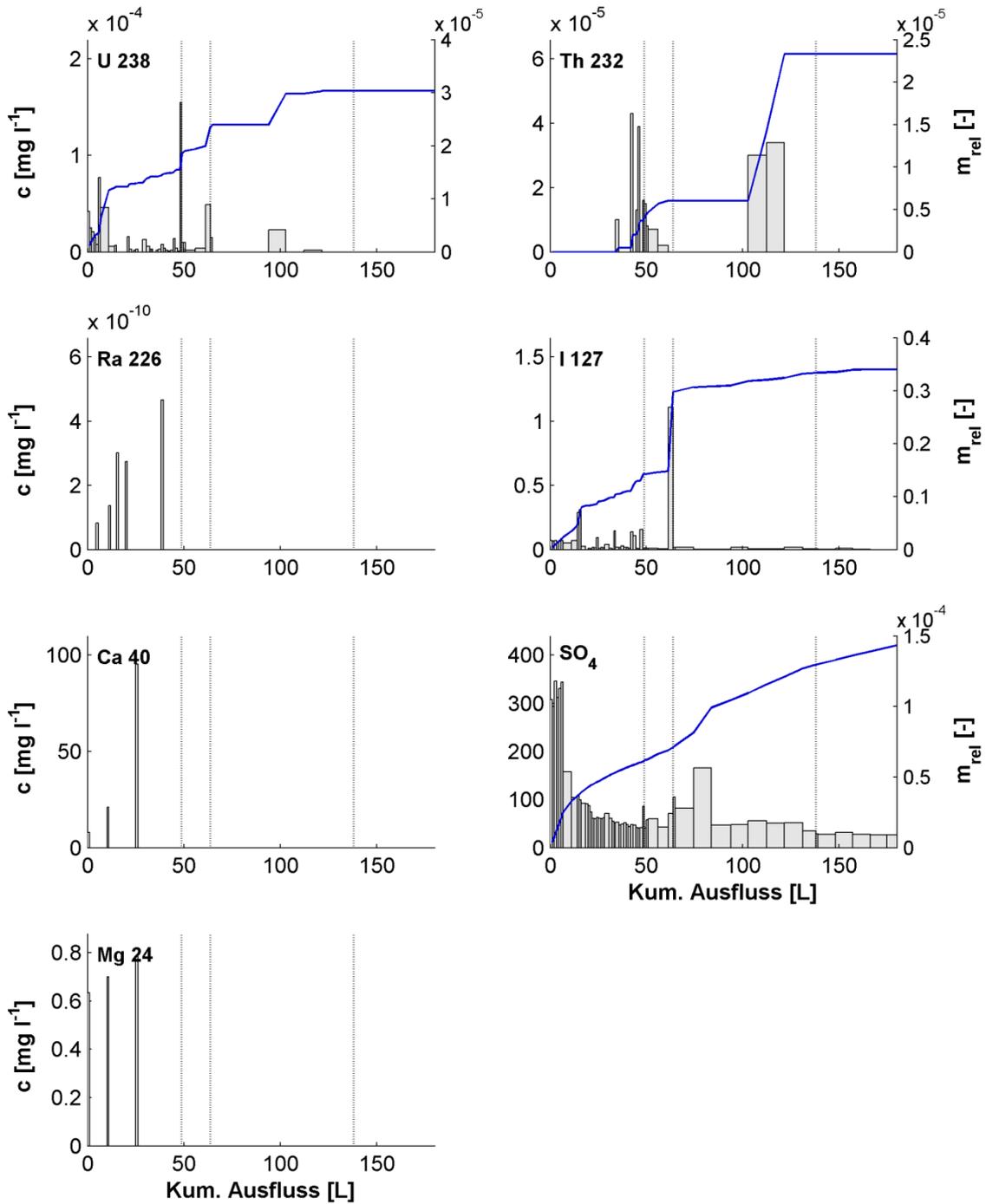


Abb. 5.22 Stoffaustrag Fass 7 (Strahlenschutzbeton, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 45 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

Fass 8 (SSB, oberfl., ≤45 mm)

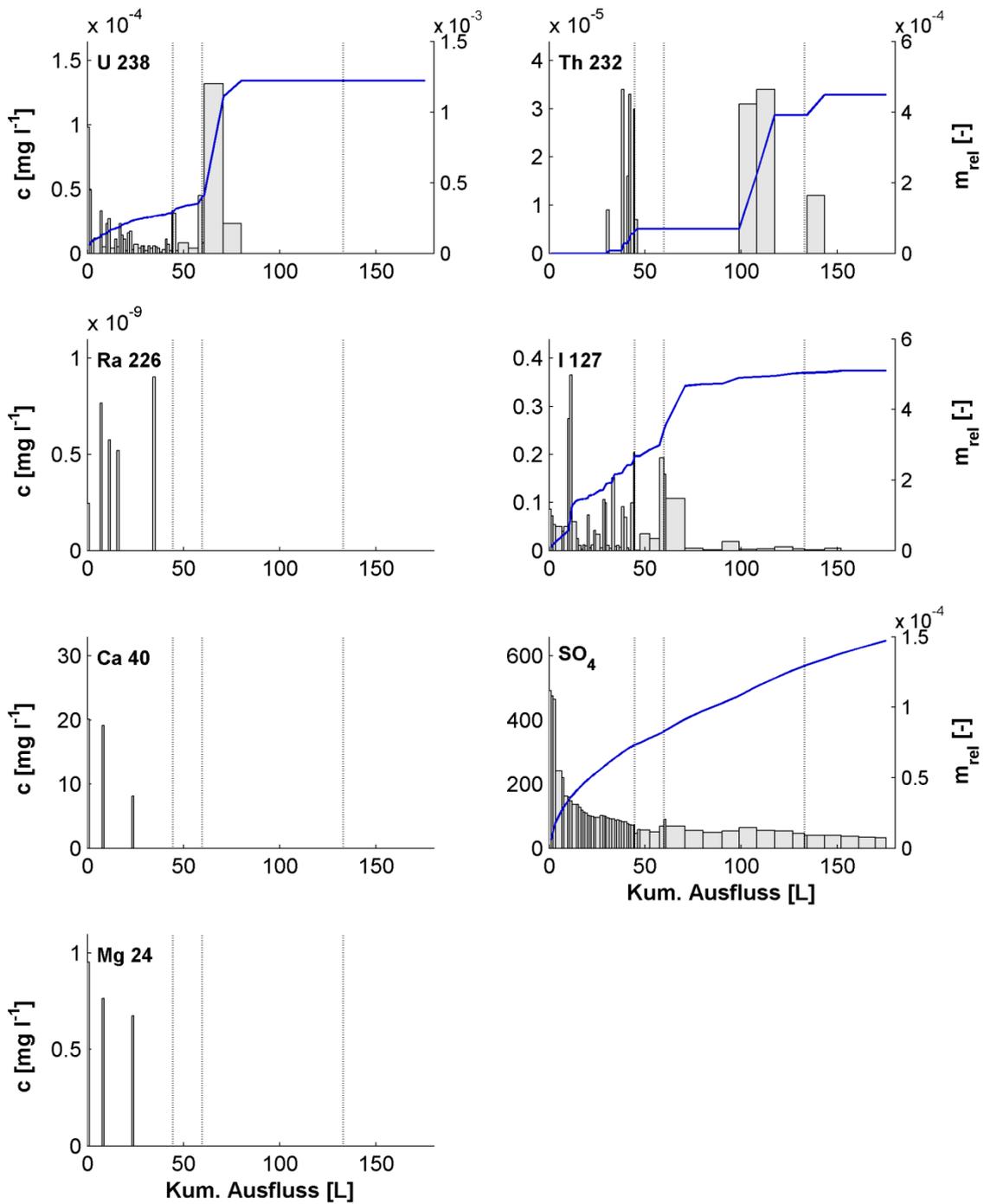


Abb. 5.23 Stoffaustrag Fass 8 (Strahlenschutzbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤ 45 mm)

Konzentrationen im Ausfluss c (Balken) sowie auf die aufgegebene Kontaminationsmasse normierten, kumulativ ausgetragenen, Massen m_{rel} der Stoffe Uran, Thorium, Iod und Sulfat (Linien). Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

Die Konzentrationsverläufe der Einzelproben schwanken teilweise stark und liegen vor allem für Uran²³⁸ und Thorium²³² immer wieder unter den Bestimmungsgrenzen. Im Gesamtbild sind jedoch klare Grundmuster zu erkennen, die sich in drei Gruppen einteilen lassen:

- Deutlicher Konzentrationsrückgang, wie etwa für Sulfat
- Kein erkennbarer abnehmender Trend in den Konzentrationen. Dieses Muster ist bei Thorium²³² zu erkennen.
- Abrupter Konzentrationsrückgang, häufig auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze, ab der zweiten Fließunterbrechung nach ca. 65 L Austrag (z. B. bei Uran²³⁸ und zum Teil bei Jod). Dieser Effekt gibt Hinweis auf eine mögliche Abhängigkeit der Perkolatkonzentration von der Beregnungsintensität, weil der Beregnungsplan nach der zweiten Fließunterbrechung auf weniger Bewässerungsereignisse mit höheren Wassergaben umgestellt wurde.

Der relative ausgetragene Nuklidanteil liegt für die oberflächlich kontaminierten Systeme weit höher als für den homogen kontaminierten Bauschutt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Großteil der matrixgebundenen Nuklide nicht direkt mobilisierbar ist, weil die Desorption lediglich an den Oberflächen der Betonbruchstücke stattfindet. Die Werte der relativen aus den oberflächlich kontaminierten Betonen ausgetragenen Iodmassen liegen unerklärlicherweise oberhalb von eins.

Weil beim Strahlenschutzbeton Bariumsulfat (BaSO_4) als Zuschlag verwendet wurde, sind die Sulfatwerte von m_{rel} hier mehrere Größenordnungen kleiner als bei den anderen Betonen. Die Absolutwerte der Konzentrationen sind jedoch recht ähnlich.

Die Fließunterbrechung – in den Abbildungen nach etwa 40, 65 und 130 L Austrag – scheinen in einigen Fällen zu kurzen Konzentrationsspitzen zu führen. Dies ist ein starker Hinweis auf kinetische Prozesse, welche die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Festmaterial und der Flüssigphase verzögern. Ob die verursachenden Prozesse Austauschprozesse zwischen der mobilen und immobilen Region, ratenlimitierte Oberflächenprozesse (kinetische Desorption) oder Diffusion aus Intrapartikelporen oder aus dem Inneren größerer Betonbruchstücke sind, kann aus den Experimenten nicht geschlossen werden. Hierzu wären detaillierte Experimente im Labor erforderlich. Die Reaktionen auf die einzelnen Dürreperioden erscheinen uneinheitlich, sowohl bei den drei Dürreperioden jedes einzelnen Fasses sowie beim Vergleich eines Radionuklids in unterschiedlichen Fässern. Erhöhte Konzentration treten teilweise vor der Fließunter-

brechung auf und nicht wie erwartet werden könnte nach der Unterbrechung. Dazu ist zu sagen, dass in Abb. 5.16 – Abb. 5.23 die gemessenen Werte eingetragen wurden. Dies sind die experimentellen Ergebnisse, die auch richtig dargestellt sind. (Die Dürreperioden wurden mit gestrichelten Linien eingetragen. Es wurde extra kontrolliert, dass diese richtig eingetragen sind. Erkennbar ist das an den schmalen Balken, die jeweils nach einer Fließunterbrechung auftreten. Die Breite der Balken korreliert mit dem Probenvolumen. Nach jeder Fließunterbrechung wurde ein Probenvolumen von 1 Liter analysiert, um genau dafür höhere Auflösung zu erreichen. Die weiteren Beprobungen wurden mit 10 Liter Volumen (breitere Balken) durchgeführt.) Aus den vorliegenden Messergebnissen kann keine Kinetik der Freisetzung abgeleitet werden. Dafür ist der Schwankungsbereich der Konzentrationen zu groß.

5.1.5 Modellierung des Radionuklidaustrags

In Abb. 5.24 und Abb. 5.25 sind die mit Hydrus-1D für alle Fässer simulierten Uran- und Thoriumkonzentrationen gegen die Zeit aufgetragen. Die Messwerte, die in die Zielfunktion eingegangen sind, werden durch Kreise symbolisiert. Die Startzeiten der Simulationen wurden jeweils auf die Zeitpunkte der ersten Wasseraustritte aus den Versuchssystemen festgelegt. Die simulierten Konzentrationen spiegeln das Niveau der Messdaten wieder. Erwartungsgemäß treten zwischen den Fässern ähnliche Schwankungen auf, wie bei den bereits in Abschnitt 5.1.4 diskutierten Messwerten der Konzentrationen. Während des betrachteten Zeitraums weisen die mit dem K_D -Ansatz modellierten Verläufe keine zeitliche Dynamik auf. Letzteres steht im Einklang mit der in Kapitel 3.4 vorgestellten Theorie und resultiert aus der großen Retardation der stark sorbierenden Stoffe. Für Uran²³⁸ und Thorium²³² lagen nahezu alle invers bestimmten K_D -Werte oberhalb von 100 L kg^{-1} , die einzige Ausnahme ist das Uran²³⁸ in Fass 6 mit einem K_D -Wert von $37,6 \text{ L kg}^{-1}$. Aus den mittleren mobilen Wassergehalten in den Fässern (Tab. 5.1) ergeben sich mobile Porenvolumina von durchschnittlich 6 L. Da während der gesamten Versuchszeit in den Fässern ca. 180 L Wasser perkoliert sind, ist zu folgern, dass hierbei ca. 30 mobile Porenvolumen ausgetauscht wurden. Da ein Austausch zwischen den Regionen aufgrund der Ergebnisse des Tracerdurchbruchs ausgeschlossen werden kann, beträgt das approximative kumulierte Wasser-Feststoff-Verhältnis ca. 4 L kg^{-1} (180 L bezogen auf ca. ein Viertel der Masse im System, da ein Viertel des Wassers in der mobilen Phase residiert) und ein Vergleich mit Abb. 3.1 zeigt, dass ein Abfall der simulierten Konzentration unter den initialen Wert c_0 über die Zeitdauer der Experimente für die bestimmten K_D -Werte nicht erfolgt.

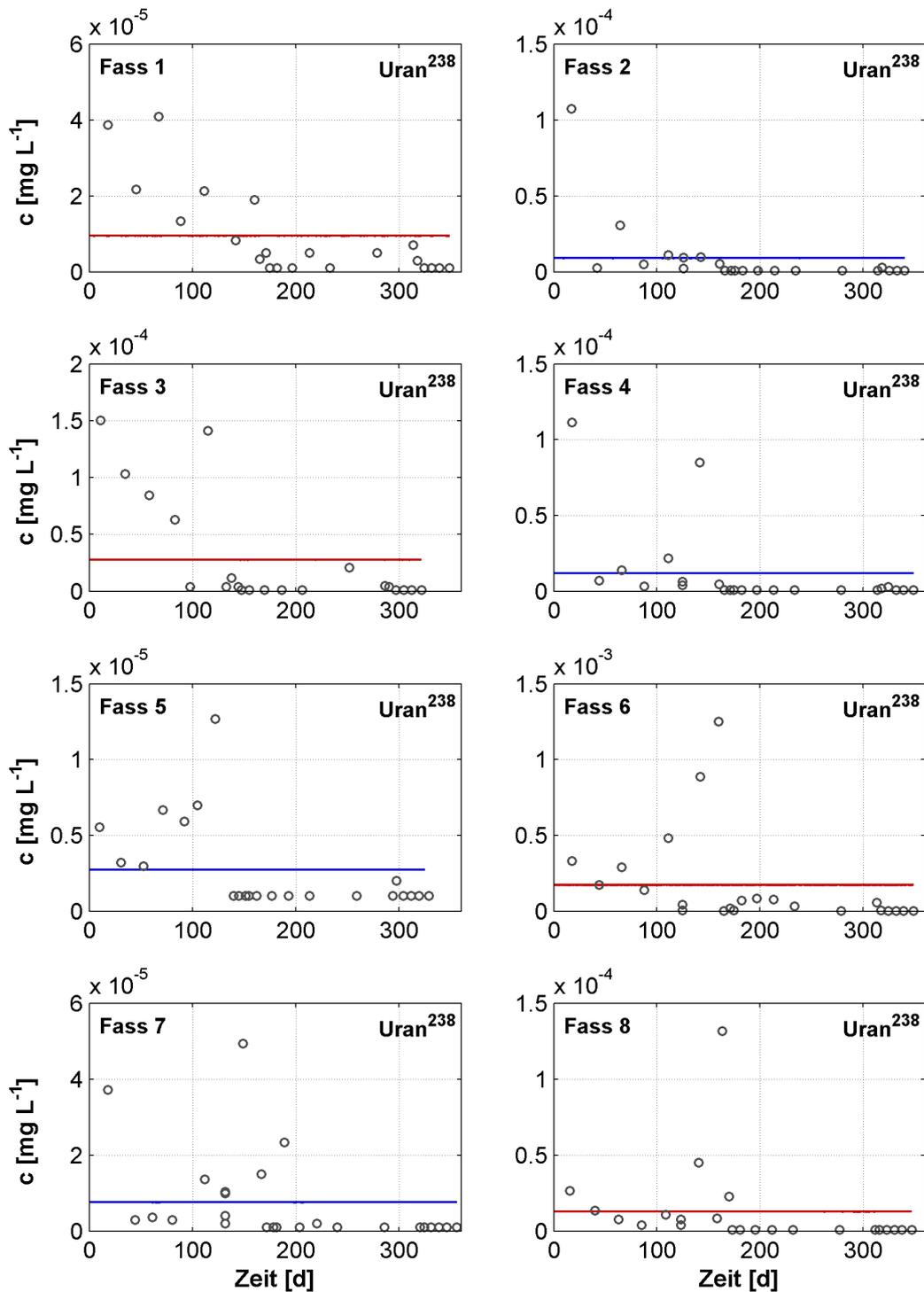


Abb. 5.24 Simulierte Urankonzentrationen (Linien) im Ausfluss der Versuchscontainer mit matrixgebunden (blau) und oberflächlich (rot) kontaminiertem Bauschutt

Für die inverse Bestimmung der K_D -Werte wurden die dargestellten Messdaten (Kreise) verwendet. Auf der Abszisse ist die Zeit seit erstem Ausfluss dargestellt. Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

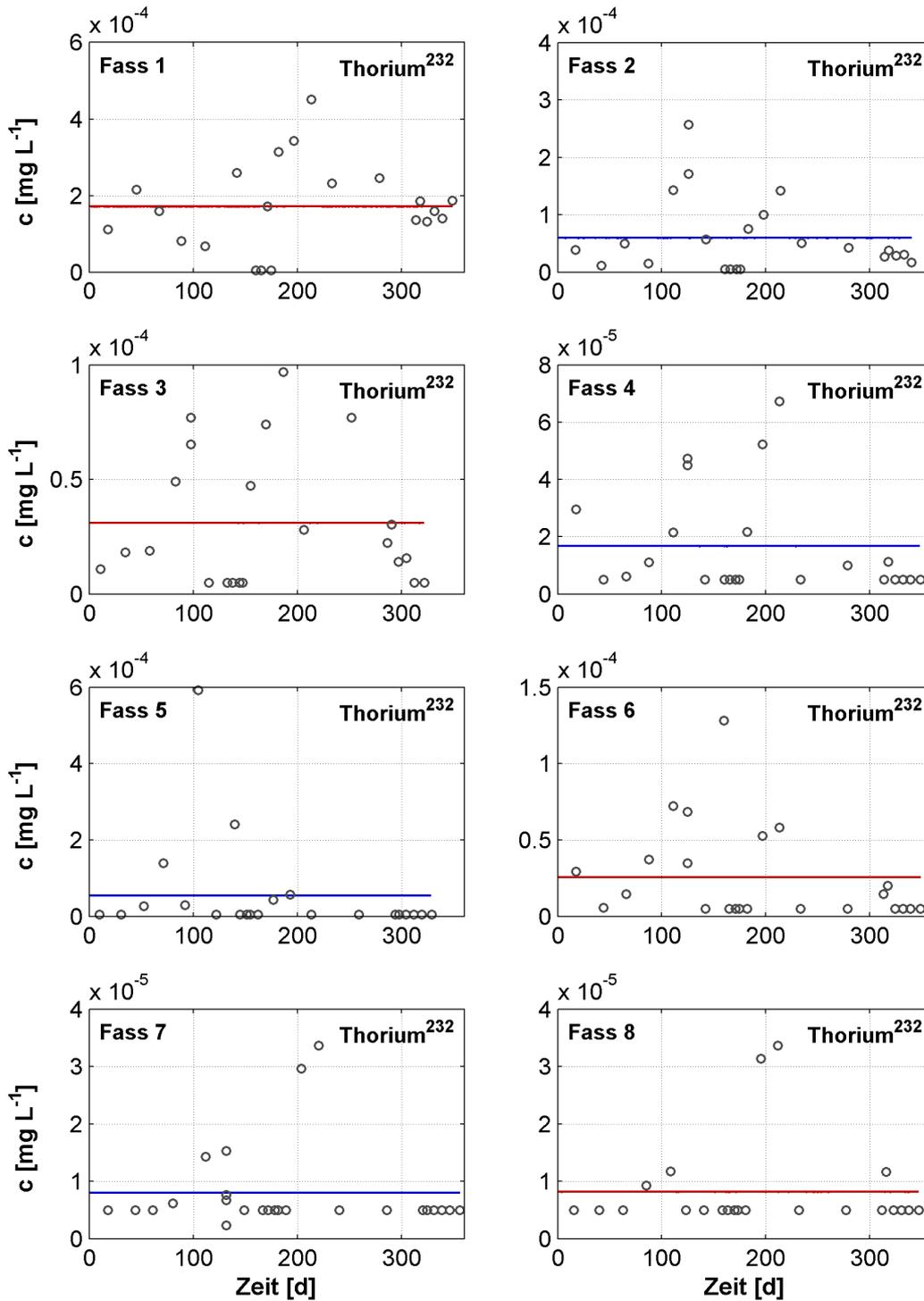


Abb. 5.25 Simulierte Thoriumkonzentrationen (Linien) im Ausfluss der Versuchskon-tainer mit matrixgebunden (blau) und oberflächlich (rot) kontaminiertem Bauschutt

Für die inverse Bestimmung der K_D -Werte wurden die dargestellten Messdaten (Kreise) verwendet. Auf der Abszisse ist die Zeit seit erstem Ausfluss dargestellt. Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

Der in einigen Fällen beobachtete Abfall der Konzentration zu Beginn der Perkolationsexperimente ist durch das Modell nicht zu erklären und dürfte somit durch andere als im Modell enthaltene Prozesse verursacht werden. Mögliche Ursachen für initial erhöhte Konzentrationen sind partikelgebundener Transport sowie die Komplexbildung mit DOC oder anderen Liganden. Die Aufklärung solcher Prozesse erfordert deutlich aufwendigere Messmethoden und wurde in diesem Vorhaben nicht verfolgt.

Abb. 5.26 zeigt simulierte und gemessene Ausflusskonzentrationen für das Iod für die mit matrixkontaminiertem Material gefüllten Versuchscontainer. Im Gegensatz zu Uran²³⁸ und Thorium²³² fallen die simulierten Iodkonzentrationen nach ca. 180 Tagen bereits ab. Wegen der kleinen K_D -Werte ist der mobilisierbare Stoffvorrat, der mit dem mobilen Wasser in Kontakt steht relativ schnell ausgetragen. Da bei der Auswertung des Tracerdurchbruchs kein Stoffaustausch ω zwischen mobiler und immobilisierter Regionen ausgemacht werden konnte, findet in dem Modell keine Iodnachlieferung aus der immobilisierter Region statt und die simulierten Perkolatkonzentrationen fallen auf 0 mg L⁻¹.

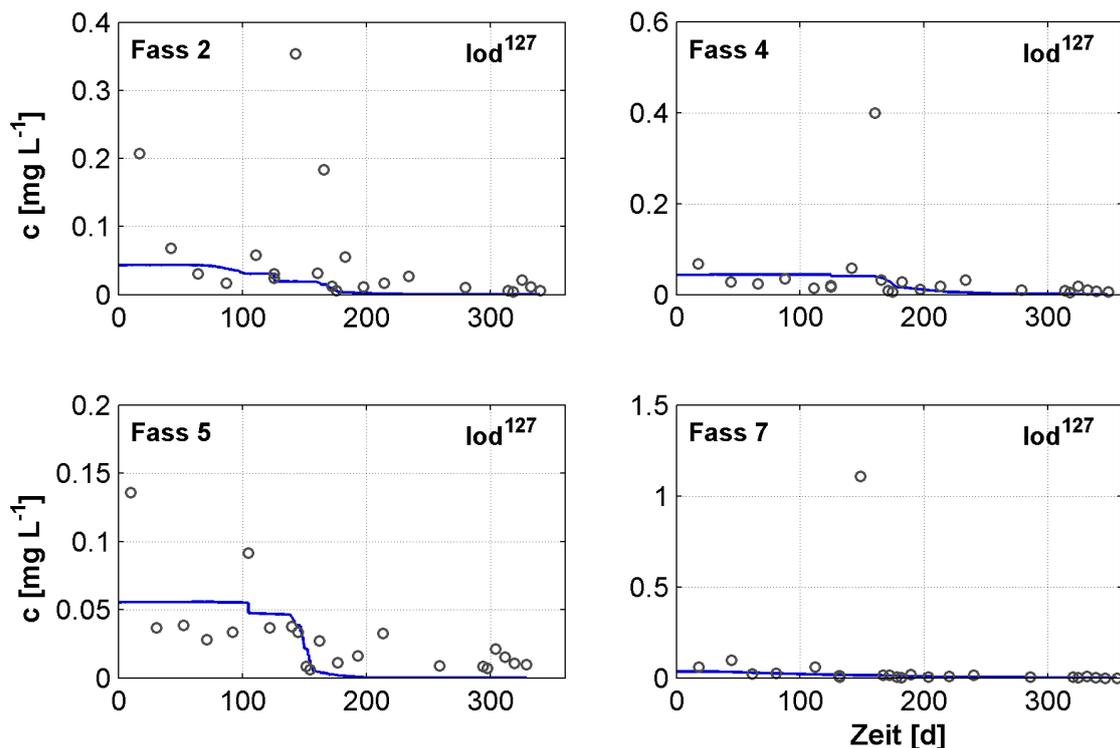


Abb. 5.26 Simulierte Iodkonzentrationen (Linien) im Ausfluss der Versuchscontainer mit matrixgebunden kontaminiertem Bauschutt

Für die inverse Bestimmung der K_D -Werte wurden die dargestellten Messdaten (Kreise) verwendet. Auf der Abszisse ist die Zeit seit erstem Ausfluss dargestellt. Die Ordinaten sind nicht einheitlich skaliert.

5.2 K_D -Wert-Bestimmungen

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der K_D -Wert-Bestimmungen aus Batch- und Perkolationsversuchen beschrieben.

5.2.1 K_D -Werte aus Batchversuchen

Wie schon in Kapitel 4.4 gezeigt, findet sich im Anhang 4 eine Darstellung und ausführliche Diskussion der Ergebnisse zur K_D -Wert-Bestimmung aus Batchversuchen. Aus diesem Dokument werden hier die zusammenfassenden Ergebnisse dargestellt und für Details auf den Anhang verwiesen. Die aus Batchversuchen abgeleiteten K_D -Werte werden mit solchen aus Perkolationsversuchen und solchen aus der Literatur in Kapitel 5.2.3 verglichen.

Das Sorptionsverhalten der untersuchten Radionuklide ist nicht einheitlich und reicht von Totadsorption bei *Th*, über teilweiser Sorption beim *U*, zu keinerlei Sorption bei *Iod*. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist es wahrscheinlich, dass das Sorptionsverhalten der untersuchten Radionuklide nicht nur auf reine Oberflächenaktivitäten zurückzuführen ist, sondern, dass chemische Wechselwirkungen eine erhebliche Rolle spielen. Die Angabe von zuverlässigen K_D -Werten ist insbesondere für Uran und Thorium problematisch.

Bei einer rein physikalisch bedingten Sorption auf der Oberfläche des Materials, ohne Einfluß chemischer Wechselwirkungen, ist für sehr kleine bis kleine Konzentrationen gegenüber der Sättigungskonzentration ein lineares Verhalten zu erwarten, d. h. mit steigender Konzentration in der Lösung, erfolgt eine steigende Sorption am Feststoff. Bei höheren Konzentrationen ergibt sich dann, je nach Beladungsfähigkeit bzw. Anzahl von sorbierten Schichten, eine Sättigungskurve (Langmuir-Isotherme) oder eine weiterhin leicht ansteigende Beladung (Freundlich-Isotherme). In den untersuchten Zementsystemen kann weder bei *U* noch bei *Th* von einer einfachen physikalischen Adsorption ausgegangen werden. Chemische Reaktionen spielen eine nicht unerhebliche Rolle, darunter vor allem:

- Fällungsreaktionen mit Sulfaten, mit Karbonaten und mit Hydroxiden
- Komplexierungen mit CO_3^{2-} - und OH^- -Ionen

Damit sind die Voraussetzungen zur Bestimmung von belastbaren K_D -Werten, bei denen Sorption und Desorption gleich sein sollten, nur bedingt gegeben. Dies sollte bei der Verwendung der in Tabellen in Kapitel 5.2.3 angegebenen K_D -Werte nicht aus den Augen verloren werden.

Entsprechende chemische Reaktionen sowie Ionenaustausch spielen auch bei Radium eine Rolle. Da Ra ein Erdalkalielement ist, tritt analog zum Barium eine Fällung als Sulfat und Hydroxid auf. Es wurde daher auf Batchversuche zur K_D -Bestimmung von Ra verzichtet und K_D -Werte für für dieses Element nur aus Perkoltionsversuchen abgeleitet.

Festzuhalten ist, dass die Radionuklide Uran und Thorium zum Teil stark immobilisiert werden und aus einer Bauschutthalde unter den untersuchten Bedingungen wenig ausgewaschen werden. Im Strahlenschutzbeton wurde Thorium komplett sorbiert, Uran zeigte kein klares Sorptionsverhalten, nur kleine Konzentrationsbereiche konnten ausgewertet werden. Im Normalbeton wurde Thorium stark sorbiert, Uran zeigte kein klares Sorptionsverhalten, die Ergebnisse waren nur begrenzt auswertbar. Die Angabe von belastbaren K_D -Werten ist nur für kleine Konzentrationsbereiche möglich. Vom Mörtel wurden Uran und Thorium fast vollständig sorbiert.

Iodid wird von keinem der Baustoffe sorbiert.

5.2.2 K_D -Werte aus Perkoltationsversuchen

Die Tab. 5.2 gibt eine Übersicht über die Gehalte der Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³², Iod¹²⁷ und Radium²²⁶ in den Betonbruchmaterialien sowie die fließgemittelten Konzentrationen in den Perkolaten. Für letztere wird zwischen den Konzentrationen über den gesamten Verlauf des Experiments und dem ersten ausgetretenen Porenvolumen (ca. den ersten 6 ausgeflossenen Litern gleichgesetzt) unterschieden. Für das Uran²³⁸ liegen die gemittelten Konzentrationen im ersten Porenvolumen für alle Fässer über den Konzentrationen, die über den gesamten Versuchszeitraum gemittelt wurden. Im Falle des Thoriums²³² ist dies nur für die Fässer 4 und 6 der Fall. Für die übrigen Fässer ist die über den Gesamtzeitraum gemittelte Konzentration höher. Für das Iod¹²⁷ ist die fließgemittelte Konzentration im ersten Porenvolumen in allen Fällen höher, was wie im Fall des Urans mit der Zeit sinkende Konzentrationen anzeigt. Aufgrund der nur selektiv erfolgten Bestimmung der Radiumkonzentrationen werden für das Radium²²⁶ lediglich die mittleren Konzentrationen der vier analysierten Perkolate angegeben.

In Tab. 5.3 sind die aus den in Tab. 5.2 angegebenen Daten nach Gleichung (3.29) berechneten K_D -Werte zusammenfassend dargestellt. Zusätzlich sind die K_D -Werte aus der inversen Modellierung der Perkolationsexperimente angegeben. Grundsätzlich gilt, dass geringere fließgemittelte Konzentrationen in Tab. 5.2 für ein Radionuklid in einem Fass bei Anwendung von Gleichung (3.29) höhere berechnete K_D -Werte zur Folge haben. In Tab. 5.3 wird ersichtlich, dass für Uran²³⁸ und Thorium²³² die K_D -Werte für die Fässer mit matrixgebundener Kontamination grundsätzlich über denen für oberflächliche Kontamination liegen. Dies reflektiert die in beiden Fällen getroffene Annahme, dass der gesamte Vorrat für die Desorption zur Verfügung steht. Es sollte zusätzlich in Erwägung gezogen werden, für die matrixgebundenen Radionuklide nicht den gesamten Vorrat für die Berechnung zu verwenden, sondern lediglich einen oberflächlich an den Materialien für die Desorption verfügbaren Anteil. Die K_D -Werte reduzieren sich dann um denselben Faktor, um den die Gehalte reduziert werden (vgl. Gleichung (3.29)).

Für das Uran²³⁸ zeigt sich eine sehr große Variabilität der K_D -Werte. Für die oberflächlich kontaminierten Materialien ist kein eindeutiger Trend zwischen Normal- und Strahlenschutzbeton erkennbar. Für den oberflächlich kontaminierten Strahlenschutzbeton ist auch keine klare Aussage über den Einfluss der Körnung möglich, da die Werte für das Material < 20 mm zwischen den Werten der beiden Fässer mit einer Füllung < 45 mm liegen. Der Wertebereich für die Fässer mit oberflächlicher Kontamination liegt zwischen 17 und 198 L kg⁻¹, wenn die initial höheren Perkolatkonzentrationen für die Berechnungen herangezogen werden und erreichen Werte von 64 bis 862 L kg⁻¹ für die fließgemittelten Konzentrationen über die Gesamtdauer der Experimente.

Für die matrixkontaminierten Fälle ist ebenfalls kein klarer Trend zwischen den verwendeten Körnungen und Betonarten zu erkennen. Der Zementmörtel in Fass 5 weist jedoch eindeutig die höchsten Werte auf. Die Werte für die matrixkontaminierten Fässer liegen zwischen 845 und 31 583 L kg⁻¹ für das erste Porenvolumen und 11 922 und 93 857 L kg⁻¹ für die über den Gesamtzeitraum gemittelten Werte. Sämtliche Angaben unterliegen hier der oben genannten Einschränkung, dass die bestimmten Werte als tendenziell zu hoch anzusehen sind, da die Gesamtvorräte in die Berechnung eingingen.

Tab. 5.2 Gesamtkonzentration der Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³², Iod¹²⁷ und Radium²²⁶ in den Materialien und entsprechende fließgemittelte Konzentrationen (FG Konz.) in den Perkolatproben

	Fass 1	Fass 2	Fass 3	Fass 4	Fass 5	Fass 6	Fass 7	Fass 8
Beton	NB	NB	SSB	SSB	ZM	SSB	SSB	SSB
Kontaminationsmethode	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.
Korngröße [mm]	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 45	< 45	< 45
Uran²³⁸								
Gesamtkonzentration [mg kg ⁻¹]	$8,70 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$2,34 \cdot 10^{-1}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$
FG Konz. aller Proben [mg L ⁻¹]	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$6,59 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
FG Konz. im ersten PV [mg L ⁻¹]	$5,77 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-6}$	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-5}$
Thorium²³²								
Gesamtkonzentration [mg kg ⁻¹]	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$
FG Konz. aller Proben [mg L ⁻¹]	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$8,49 \cdot 10^{-6}$	$8,82 \cdot 10^{-6}$
FG Konz. im ersten PV [mg L ⁻¹]	$7,79 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$
Iod¹²⁷								
Gesamtkonzentration [mg kg ⁻¹]	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$
FG Konz. aller Proben [mg L ⁻¹]	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-2}$	$3,06 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{-2}$
FG Konz. im ersten PV [mg L ⁻¹]	$7,02 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$7,97 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$6,05 \cdot 10^{-2}$
Radium^{226*}								
Gesamtkonzentration [mg kg ⁻¹]	$9,90 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$7,40 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$7,40 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$7,40 \cdot 10^{-7}$
FG Konz. aller Proben [mg L ⁻¹]	$7,11 \cdot 10^{-11}$	$6,78 \cdot 10^{-10}$	$1,80 \cdot 10^{-10}$	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$9,68 \cdot 10^{-10}$	$7,11 \cdot 10^{-11}$	$2,51 \cdot 10^{-10}$	$6,01 \cdot 10^{-10}$

*) Für Ra²²⁶ ist der Mittelwert aus 4 Konzentrationen (Mtl. Konz.) angegeben. Die Werte wurden für die Bestimmung der K_D -Werte verwendet.

Tab. 5.3 K_D -Werte der Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³², Iod¹²⁷ und Radium²²⁶ für die acht Versuchsfässer

	Fass 1	Fass 2	Fass 3	Fass 4	Fass 5	Fass 6	Fass 7	Fass 8
Beton	NB	NB	SSB	SSB	ZM	SSB	SSB	SSB
Kontaminationsmethode	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.	matrixgeb.	oberfl.	matrixgeb.	oberfl.
Korngröße [mm]	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 45	< 45	< 45
Uran²³⁸								
K_D [L kg ⁻¹] Gl. (3.29) alle Proben	862	11922	225	10597	93857	63.6	19134	477
K_D [L kg ⁻¹] Gl. (3.29) erstes PV	151	863	36.3	845	31582	17.7	4012	198
K_D [L kg ⁻¹] inverse Modellierung	914	14097	235	10540	85807	37.6	16710	509
Thorium²³²								
K_D [L kg ⁻¹] Gl. (3.29) alle Proben	47,7	2208	209	7012	3526	305	14331	737
K_D [L kg ⁻¹] Gl. (3.29) erstes PV	108	3119	376	2737	24500	164	24340	1300
K_D [L kg ⁻¹] inverse Modellierung	48.7	2059	210	7304	2239	253	15153	796
Iod¹²⁷								
K_D [L kg ⁻¹] Gl. (3.29) alle Proben	n.n.	1,39	n.n.	2,78	3,99	n.n.	1,88	n.n.
K_D [L kg ⁻¹] Gl. (3.29) erstes PV	n.n.	0,31	n.n.	0,85	0,82	n.n.	1,02	n.n.
K_D [L kg ⁻¹] inverse Modellierung	n.n.	1.43	n.n.	1.42	2.00	n.n.	1,79	n.n.
Radium²²⁶								
K_D [L kg ⁻¹] Gl. (3.29) alle Proben	13931	20653	4102	60975	27491	10413	55673	1231

Für das Thorium²³² ergibt sich insgesamt ein ähnlich heterogenes Bild wie für das Uran. Wiederum sind keine Trends zwischen Korngrößenspektrum und Betonart erkennbar. Für die oberflächlich kontaminierten Materialien reicht das Wertespektrum von 108 bis 1 300 L kg⁻¹, wenn die Konzentrationen im ersten Porenvolumen betrachtet werden und nehmen Werte von 47,7 bis 737 L kg⁻¹ an, wenn alle Perkolatproben für die Berechnung berücksichtigt werden. Für die matrixkontaminierten Fälle steigen die berechneten K_D -Werte deutlich an und erreichen Werte zwischen 2 737 und 24 500 L kg⁻¹ (erstes Porenvolumen) und 2 208 bis 14 331 L kg⁻¹ (sämtliche Perkolatproben). Klare Trends zwischen den Körnungen und Betonarten sind auch in diesem Fall nicht feststellbar.

Für das Iod wurden nur für die Fässer mit matrixkontaminiertem Material K_D -Werte berechnet, weil für die Fässer mit oberflächlich kontaminiertem Schutt Wiederfindungsraten weit größer als eins festgestellt wurden. Für die verbleibenden vier Fässer mit matrixkontaminiertem Material sind die K_D -Werte erwartungsgemäß sehr gering, da Iod als Anion keiner Sorption unterliegt und entsprechend schnell mit dem perkolierenden Wasser ausgetragen wird.

In allen Fällen sind die mittels inverser Simulation bestimmten K_D -Werte denen aus dem vereinfachten Auswertungsverfahren gewonnenen Werten sehr ähnlich, wenn die fließgemittelten Konzentrationen über den Gesamtzeitraum für die Berechnung verwendet werden. Dies bekräftigt die Validität der vereinfachten Auswertungsmethode. Die auftretenden Unterschiede können daraus resultieren, dass die Einzelkonzentrationen in der Zielfunktion der inversen Modellierung anders gewichtet sind, als die Einzeldaten bei der vereinfachten Auswertungsmethode. Diese veränderte Wichtung resultiert daraus, dass die Summe der Abweichungsquadrate minimiert wird, wodurch große Abstände durch die Quadrierung in der Zielfunktion ein sehr hohes Gewicht bekommen.

Für das Radium liegen die berechneten K_D -Werte sämtlich über 1 000 L kg⁻¹. Auf eine Auswertung mittels inverser Modellierung wurde in diesem Fall verzichtet, da die Datengrundlage zu schwach war. Zu beachten ist, dass eine Stofftransportsimulation aufgrund der hohen K_D -Werte konstante Konzentrationen im Perkolat vorhersagen würde. Für das Radium sind die K_D -Werte der oberflächlich kontaminierten Proben (1 231 – 13 931 L kg⁻¹) geringer als die der matrixkontaminierten Betone (20 653 – 60 975 L kg⁻¹).

5.2.3 Vergleichende Diskussion der K_D -Werte aus Batch- und Perkolationsexperimenten mit Literaturwerten

In diesem Kapitel werden Literaturdaten zu K_D -Werten für die Radionuklide Uran, Thorium, Iod und Radium an Baustoffen mit den experimentell ermittelten Werten verglichen, die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens aus Schüttelversuchen und aus Perkolationsversuchen gewonnen wurden.

In den Schüttelversuchen wurden K_D -Werte für o. g. Nuklide an den drei Baustoffen Schwerbeton (mit Baryt), Normalbeton und Mörtel untersucht. Die gleichen Baustoffe wurden auch in den Perkolationsversuchen eingesetzt und daraus K_D -Werte abgeleitet. Aus den Perkolationsversuchen konnten für die Nuklide Uran²³⁸ und Thorium²³² aus jedem der acht untersuchten 200 L -Fässer K_D -Werte abgeleitet werden. Für das Iod¹²⁷ war dies nur bei den Fässern mit matrixkontaminierter Füllung der Fall. In der Literatur wurden für alle Nuklide K_D -Werte an Baustoffen und Böden gefunden, wenngleich es oft nur wenige Werte waren und deren Belastbarkeit nicht immer gegeben ist (s. Literaturstudie, Anhang 1)

Die Vergleichbarkeit mit den in diesem Vorhaben interessierenden Baustoffen ist jedoch begrenzt. Zum einen fanden sich in der Literatur keine Angaben zu dem von uns untersuchten Schwerbeton mit Baryt. Ebenso wenig wurden Angaben zu Mörtel gefunden. Die meisten Literaturangaben liegen zu Normalbeton vor, der auch von uns untersucht wurde. Hier gibt es jedoch signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung. Der von uns untersuchte Normalbeton enthält mit ca. 10 % deutlich weniger Zement als die Betone aus der Literatur, die häufig bis zu 30 % Zement aufweisen. Außerdem enthalten die Literaturbaustoffe i.d.R. Portlandzement (CEM I: Klinker + Gips) statt wie bei uns Hochofenzement (CEM III). Beim Hochofenzement ist der Klinkergehalt durch beigemengten Hüttensand niedriger (53 % statt 64 % CaO). Unser Mörtel weist mit 75 % CEM III einen besonders hohen Zementgehalt auf.¹

Eine vergleichende Übersicht über die K_D -Werte der vier Radionuklide aus den unterschiedlichen Quellen findet sich Tab. 5.4 bis Tab. 5.7. In diesen sind für die Perkolationsexperimente die K_D -Werte aus den inversen Simulationen und die fließgemittelten Konzentrationen aller Proben angegeben (vgl. Tab. 5.2 und Tab. 5.3).

¹ Für die Herstellung der Baumaterialien haben wir einen Portland- Klinker Zement (CEM III) für die Herstellung von Probematerial verbaut. Dieser Zement ist einsetzbar für Beton nach DIN EN 206-1 / DIN 1042-32 für alle Expositionsklassen und erfüllt die Ansprüche bei der Herstellung von Betonbauten kerntechnischer Anlagen.

Tab. 5.4 Sorption von Uran²³⁸ an Baustoffen

Quelle		Perkolationsversuche					Schüttelversuche						Literatur			
		Fass-Methode*					Konzentrationen									
Probenbez.	Schwerbeton	7-H	4-H	8-O	3-O	6-O	-	-	-	-	-	-	-	Baustoffe: Kein vergleichbarer Beton mit Baryt untersucht, Mörtel nicht untersucht, Werte schwanken allgemein zwischen 0,1 und 10 m ³ /kg: [ALL 84], [HÖG 85] [ALB 93], [MOR 87]. Fehler 50 bis 100 %. Böden: An Sandböden ist die Sorption vernachlässigbar [CRA 03]. [KAP 01] findet bei Sedimenten 0,17 bis 6,4 m ³ /kg. Für Kaolin wird von [GIB 80] bei pH = 6,5 ein relativ hoher Wert von 35 m ³ /kg gefunden.		
[U] ₀ [mg/L]		-	-	-	-	-	21,4	16,7	11,9	-	2,4	1,2				
[U] _{eq} [mg/L]		6,6·10 ⁻⁰⁶	1,2·10 ⁻⁰⁵	1,4·10 ⁻⁰⁵	2,9·10 ⁻⁰⁴	1,0·10 ⁻⁰⁴	9,9	8,2	0,06	-	0,001	0,0004				
K _D [m ³ /kg]		16,71	10,54	0,51	0,235	0,038	0,105	0,102	15,32	-	373,00	231,00				
±ΔK _D	-	-	-	-	-	0,037	0,005	7,66	-	22400	173,00					
	Normalbeton	Fass-Methode*					Konzentrationen									
Probenbez.		2-H		1-O			-	-	-	-	-	-	-		-	
[U] ₀ [mg/L]		-		-			21,4	16,7	11,9	7,1	2,4	1,2	0,2		2,4·10 ⁻⁰²	2,4·10*
[U] _{eq} [mg/L]		1,07·10 ⁻⁰⁵		1,01·10 ⁻⁰⁵			13,5	11,59	0,65	3,73	0,007	0,007	4,0·10 ⁻⁰⁴		1,0·10 ⁻⁰⁴	3,0·10 ⁻⁰⁶
K _D [m ³ /kg]		14,10		0,914			0,056	0,048	1,349	0,087	26,73	13,12	40,70		0,900	3,333
±ΔK _D	-		-			0,005	0,001	1,165	0,006	7,64	7,50	30,53	0,002	2,003		
	Mörtel	Fass-Methode*					Konzentrationen									
Probenbez.		5-H					-	-	-	-	-	-	-	-	-	
[U] ₀ [mg/L]							21,42	16,662	11,9015	7,141	2,3803	1,19015	0,238	0,0238	0,0024	
[U] _{eq} [mg/L]		2,50·10 ⁻⁰⁶					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
K _D [m ³ /kg]		85,81					-	-	-	-	-	-	-	-	-	
±ΔK _D	-					-	-	-	-	-	-	-	-	-		

* Ziffer = Fass-Nummer; H = homogene Kontamination; O = oberflächliche Kontamination

Tab. 5.5 Sorption von Thorium²³² an Baustoffen

Quelle		Perkolationsversuche					Schüttelversuche				Literatur
		Fass-Methode*					Konzentrationen				
Probenbez.	Schwerbeton	7-H	4-H	8-O	3-O	6-O	-	-	-	-	Baustoffe: Kein vergleichbarer Beton mit Baryt untersucht; Werte schwanken allgemein zwischen 1 – 5 m ³ /kg [ALL 84], [HÖG 85], [ALB 93], [MOR 87]. Fehler 50 bis 100 %. [TIT 08] untersuchen CSH-Phasen und beobachteten K_D -Werte von 100 bis 1 000 m ³ /kg. Mörtel nicht untersucht, Zement $K_D = 5$ m ³ /kg, bestimmte Betonarten ergeben bis 1 000 m ³ /kg [WIE 98]. Böden: Die Werte schwanken deutlich von 0,001 m ³ /kg (Sandböden: [AKÇ 96] bis 500 m ³ /kg [EPA 99]. Für Sedimente werden von [KAP 01] K_D -Werte von 0,11 bis max. 2,26 m ³ /kg beobachtet. [SYE 98] beobachtet eine Korrelation der K_D -Werte mit der Konzentration der Ca und Mg-Ionen.
$[Th]_0$ [mg/L]		-	-	-	-	-	11,6	2,3	1,2	0,2	
$[Th]_{eq}$ [mg/L]		$8,5 \cdot 10^{-06}$	$1,7 \cdot 10^{-05}$	$8,8 \cdot 10^{-06}$	$3,1 \cdot 10^{-05}$	$2,1 \cdot 10^{-05}$	nicht auswertbar, zu geringe Konzentrationen				
K_D [m ³ /kg]		15,15	7,30	0,80	0,21	0,25	-	-	-	-	
$\pm \Delta K_D$		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Normalbeton	Fass-Methode*					Konzentration				
Probenbez.		2-H		1-O			-	-	-	-	
$[Th]_0$ [mg/L]		-		-			2,3	1,2			
$[Th]_{eq}$ [mg/L]		$5,57 \cdot 10^{-05}$		$1,76 \cdot 10^{-04}$			0,0002	0,003			
K_D [m ³ /kg]		2,06		0,487			276,28	0,35			
$\pm \Delta K_D$	-		-			-	-				
	Mörtel	Fass-Methode*					Konzentration				
Probenbez.		5-H					-	-	-	-	
$[Th]_0$ [mg/L]							11,6	2,3	1,2	0,2	
$[Th]_{eq}$ [mg/L]		$3,47 \cdot 10^{-05}$					0,0100	0,0010	0,0030	0,0009	
K_D [m ³ /kg]		2,24					91,49	55,25	0,353	0,122	
$\pm \Delta K_D$	-					27,84	11,90	0,289	0,069		

* Ziffer = Fass-Nummer; H = homogene Kontamination; O = oberflächliche Kontamination

Tab. 5.6 Sorption von Iod an Baustoffen

Quelle		Perkolationsversuche					Schüttelversuche						Literatur
		Fass-Methode*					Konzentrationen						
Probenbez.	Schwerbeton	7-H	4-H	8-O	3-O	6-O	-	-	-	-	-	-	Baustoffe: Kein vergleichbarer Beton mit Baryt untersucht, Mörtel nicht untersucht, Werte liegen auch in der Literatur häufig bei 0 m ³ /kg [AND 83], teilweise jedoch höher (max. 0,16 m ³ /kg, [ALL 84], [HÖG 85], [ALB 93]). Böden: Werte liegen auch in der Literatur häufig bei 0 m ³ /kg [EPA 04], teilweise jedoch auch höher [ASS 94], [KAP 05].
[I] ₀ [mg/l]		-	-	-	-	-	126,9	12,69	1,27	0,127	0,013	0,001	
[I] _{eq} [mg/l]		0,03569	0,02408	0,02856	0,0306	0,0266	129,60	13,46	1,36	0,132	0,015	0,002	
K _D [m ³ /kg]		1,79·10 ⁻⁰³	1,42·10 ⁻⁰³	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
±ΔK _D		-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	Normalbeton	Fass-Methode*			Konzentrationen								
Probenbez.		2-H		1-O			-	-	-	-	-	-	
[I] ₀ [mg/l]		-		-			126,90	12,69	1,269	0,127	0,013	0,001	
[I] _{eq} [mg/l]		4,83·10 ⁻⁰²		0,04057			134,53	13,16	1,321	0,135	0,015	0,003	
K _D [m ³ /kg]		1,430·10 ⁻⁰³		-			0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
±ΔK _D	-		-			0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
	Mörtel	Fass-Methode*			Konzentrationen								
Probenbez.		5-H					-	-	-	-	-	-	
[I] ₀ [mg/l]		-					126,90	12,69	1,269	0,127	0,013	0,001	
[I] _{eq} [mg/l]		0,0308					130,20	13,01	1,307	0,116	0,014	0,003	
K _D [m ³ /kg]		2,000·10 ⁻⁰³					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
±ΔK _D	-					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		

* Ziffer = Fass-Nummer; H = homogene Kontamination; O = oberflächliche Kontamination

Tab. 5.7 Sorption von Radium an Baustoffen

Quelle		Perkolationsversuche					Literatur
		Fass-Methode*					
Probenbez.	Schwerbeton	7-H	4-H	8-O	3-O	6-O	<p>Baustoffe: Kein vergleichbarer Beton mit Baryt untersucht. Für Baryt als Mineralphase wird mit 2 955 m³/Kg ein sehr hoher K_D-Wert angegeben [WAN 93]. Mörtel nicht untersucht. Werte für Beton liegen in der Literatur häufig zwischen 0,03 und 5,4 m³/kg [HOL 92], wobei die Mehrheit der Werte deutlich unter 1 liegt.</p> <p>Böden: Werte liegen für Böden allgemein bei ca. 0,5 m³/kg [KAP 05], in quellfähigen Tonmineralen dagegen meist hoch bis sehr hoch, z. B. 17 000 m³/kg für Bentonit [TAC 01].</p>
[Ra] ₀ [mg/l]		-	-	-	-	-	
[Ra] _{eq} [mg/l]		2,51·10 ⁻¹⁰	2,30·10 ⁻¹⁰	6,01·10 ⁻¹⁰	1,80·10 ⁻¹⁰	7,11·10 ⁻¹¹	
K _D [m ³ /kg]		55,7	61,0	1,23	4,10	10,4	
±ΔK _D	-	-	-	-	-		
	Normalbeton	Fass-Methode*					
Probenbez.		Fass 2-H		1-O			
[Ra] ₀ [mg/l]		-		-			
[Ra] _{eq} [mg/l]		6,78·10 ⁻¹⁰		7,11·10 ⁻¹¹			
K _D [m ³ /kg]		20,7		13,9			
±ΔK _D	-		-				
	Mörtel	Fass-Methode*					
Probenbez.		5-H					
[Ra] ₀ [mg/l]		-					
[Ra] _{eq} [mg/l]		9,68·10 ⁻¹⁰					
K _D [m ³ /kg]		27,5					
±ΔK _D	-						

* Ziffer = Fass-Nummer; H = homogene Kontamination; O = oberflächliche Kontamination

Die experimentellen Bedingungen bei Perkolations- und Schüttelversuchen sind sehr unterschiedlich. Bei den Schüttelversuchen werden Sorptionsgleichgewichte erreicht, wohingegen in den Perkolationsversuchen durch den schnellen Transport starke Ungleichgewichte auftreten können. In den Schüttelversuchen sind auf der anderen Seite relativ starke Verdünnungen der Lösung unvermeidbar, was die Zusammensetzung der Lösung gegenüber *in situ* Verhältnissen verändert. Dies ist bei den Perkolationsexperimenten nicht der Fall, weswegen häufig angenommen wird, dass die Ergebnisse repräsentativer für die Feldsituation sind. Die experimentellen Bedingungen bei der Ermittlung von K_D -Werten sind bei den Literaturdaten und unseren Schüttelversuchen vergleichbar. Sie sind jedoch nicht vergleichbar mit den Bedingungen auf Bauschutthalden. Die Bedingungen auf Halden werden dagegen in den Perkolationsversuchen nachgebildet. Die aus Perkolationsversuchen gewonnenen K_D -Werte sind also wesentlich repräsentativer als die aus den Schüttelversuchen oder gar aus der Literatur, wo zudem noch andere Baustoffzusammensetzungen untersucht wurden. Die durch inverse Simulation ermittelten K_D -Werte aus den Perkolationsversuchen können die experimentell gemessenen Austragswerte für die Nuklide insgesamt gut beschreiben. Durch die in Tab. 5.1 bis Tab. 5.4 deutlich werdenden Diskrepanzen zu den Werten aus der Literatur und den Schüttelversuchen geht hervor, dass letztere die experimentellen Daten nicht vorhersagen können.

5.2.3.1 Uran

Die in den Schüttelversuchen ermittelten K_D -Werte variieren deutlich. Sie liegen bei Schwerbeton zwischen 0,1 und 373 m³/kg und bei Normalbeton zwischen 0,05 und 40,7 m³/kg. Für Mörtel konnten in den Schüttelversuchen wegen der geringen Gleichgewichtskonzentrationen keine K_D -Werte ermittelt werden.

Für Schwerbeton wurden in der Literatur keine Angaben gefunden. Die maximalen Literaturwerte für die Sorption an Baustoffen betragen 600 m³/kg [TIT 08]. Dieser Wert wird als maximaler Wert für CSH-Phasen angegeben. Relativ hohe Werte werden mit 150 m³/kg [POI 04] und mit 60 m³/kg [BRO 90] für hydrothermal behandelten Beton angegeben. Sowohl [TIT 08] als auch [POI 04] haben die Bildung uranhaltiger CSH-Phasen (feste Lösungen) nachgewiesen, was die hohen K_D -Werte erklärt.

Die Mehrzahl der Ergebnisse für ausgehärteten Normalbeton liegt im Bereich 0,1 – 5,01 m³/kg [MOR 87], [SUT 03], [ZHA 00], [ALL 84], [HÖG 85], [ALB 93]. Der untere

Wertebereich der gefundenen K_D -Werte von Normalbeton und Schwerbeton entspricht somit den Literaturwerten. Der Minimalwert ($50 \text{ m}^3/\text{kg}$) des von [TIT 08] beobachteten K_D -Bereichs für CSH-Phasen verschiedener Zusammensetzung liegt nahe dem maximalen Wert für Normalbeton ($K_D = 40,7 \text{ m}^3/\text{kg}$). Für die Sorption an Mörtel wurden in der Literatur keine Werte gefunden.

Bei den K_D -Werten aus Perkolationsversuchen wurden im Allgemeinen bei den oberflächlich kontaminierten Baustoffen deutlich niedrigere K_D -Werte ermittelt. Im Vergleich zu den Literaturwerten fallen die K_D -Werte aus den Perkolationsversuchen auch allgemein niedriger aus. Beide Beobachtungen entsprechen den Erwartungen.

Die K_D -Werte aus Perkolationsversuchen liegen für alle oberflächlich kontaminierten Proben zwischen $0,038$ und $0,914 \text{ m}^3/\text{kg}$ und damit relativ niedrig. Die höheren Werte aus diesem Bereich ähneln, von der Größenordnung her, dem von [MOR 87] ermittelten Wert von $0,31 \text{ m}^3/\text{kg}$. Bei homogener Kontamination wurden deutlich höhere Werte zwischen $10,54 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $16,71 \text{ m}^3/\text{kg}$ für die beiden Betonarten gemessen. Diese liegen in der Größenordnung des von [WER 03] angegebenen Wertes von $5 \text{ m}^3/\text{kg}$, der auch von [ALL 85], [HÖG 85] und [ALB 93] als Mittelwert angegeben wird. Mörtel liegt mit $85,81 \text{ m}^3/\text{kg}$ deutlich darüber. Werte für Mörtel finden sich in der Literatur generell nicht. K_D -Werte dieser Größenordnung werden allerdings von [BRO 90] für frischen Beton (30 Tage: $K_D = 25 \text{ m}^3/\text{kg}$) sowie von [POI 04] ($K_D = 30 \text{ m}^3/\text{kg}$) beobachtet. [TIT 08] haben, wie schon gezeigt, für CSH-Phasen verschiedener Zusammensetzung als unteren Grenzwert $50 \text{ m}^3/\text{kg}$ gefunden.

5.2.3.2 Thorium

Die mit den Schüttelversuchen mit Schwerbeton erhaltenen Thoriumgleichgewichtskonzentrationen waren nicht mehr messbar. Für Schwerbeton könnte damit allenthalben ein minimaler K_D -Wert abgeleitet werden. In ähnlichen Fällen wurde in der Literatur auch so verfahren (siehe unten). Daraus kann aber keine Isotherme abgeleitet werden. Deshalb haben wir in solchen Fällen auf die Angabe eines K_D -Wertes verzichtet.

Die mit Normalbeton und Mörtel ermittelten größten K_D -Werte liegen im Bereich von 30 bis $276 \text{ m}^3/\text{kg}$. Der maximale für Normalbeton ermittelte K_D -Wert von $276 \text{ m}^3/\text{kg}$ liegt im Bereich der von [TIT 08] für einige Suspensionen von CSH-Phasen gefundenen

Werte von etwa $300 \text{ m}^3/\text{kg}$. [WIE 98], die sulfatresistenten Portlandzement untersucht haben, können Thorium²³² z.T. nicht mehr in der Lösung nachweisen und geben für diesen Fall nur eine Mindestgröße für die jeweiligen K_D -Werte an. Gleiches gilt auch für die Arbeit von [LEG 92], die K_D -Werte von > 1000 bestimmen. Ein weiterer, von [WIE 98] angegebener Wert von $K_D = 83,3$ liegt im Bereich der beobachteten K_D -Werte. Ein mit den niedrigen Werten des K_D -Wertbereiches vergleichbarer Wert ($K_D = 0,352 \text{ m}^3/\text{kg}$) wird von [WIE 98] als Mindestwert für sulfatresistenten Zement angegeben. Der angegebene Mindestwert $K_D > 0,342 \text{ m}^3/\text{kg}$ kann naturgemäß noch nach oben deutlich abweichen. Die niedrigen Werte ähneln den für Zement von [BRA 98] empfohlenen Werten von 1 und $5 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Aus den Perkulationsversuchen wurden für die Sorption an Beton bei den oberflächlich kontaminierten Betonproben K_D -Werte von 0,21 bis $0,80 \text{ m}^3/\text{kg}$ ermittelt. Diese ähneln, von der Größenordnung her, den Literaturangaben [WER 03]. Diese Autoren empfehlen auf der Grundlage der Untersuchungen von [ALL 84] und [HÖG 85] einen K_D -Wert von $5 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Bei homogener Kontamination wurden aus den Perkulationsversuchen K_D -Werte von 2,06 bis $15,15 \text{ m}^3/\text{kg}$ ermittelt. Diese Werte liegen zwar in der gleichen Größenordnung, aber deutlich niedriger als die von [TIT 08], [TIT 00] und [TIT 98] für CSH-Phasen aus Batchversuchen erhaltenen Werte von 200 bis $1000 \text{ m}^3/\text{kg}$.

5.2.3.3 Iod

Aus den Schüttelversuchen wurde der K_D -Wert für alle Baustoffe zu Null ermittelt. Auch in der Literatur sind die K_D -Werte für Iodid an Baustoffen allgemein sehr niedrig. Von [AND 83] wurden in Batchversuchen vergleichbare Werte von $K_D = 0 \text{ m}^3/\text{kg}$ als Mittelwert für die Sorption von Jodid an Schlackenbeton aus Meerwasser und teilweise aus Grundwasser gefunden. Im Allgemeinen wird allerdings von etwas höheren K_D -Werten an Baustoffen berichtet (s. u.).

Aus den Perkulationsversuchen konnten bei oberflächlicher Kontamination der Baustoffe keine Werte ermittelt werden. [HIE 84] gibt einen Wertebereich von $K_D = 0,3 \cdot 10^{-3}$ bis $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ an. Bei der niedrigen Ionenstärke des in den Perkulationsversuchen eingesetzten Regenwassers ($I = 1,779 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$) wären theoretisch etwas höhere Werte zu erwarten. [HIE 84] und [AND 83] arbeiteten mit Grundwasser und Meeres-

wasser mit höheren Ionenstärken ($I = 8,4 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,2 \text{ mol/kg}$). Eine chemische Sorption von Jodid kann gemäß [TOY 02] durch Bildung eines Jodid-Analogons des Friedel'schen Salzes erfolgen. Wenn eine solche Konkurrenz zwischen den Iodid-Ionen und – bei Meerwasser – den Chlorid-Ionen um die chemischen Sorptionsplätze vorliegt, fallen die K_D -Werte mit zunehmender Ionenstärke.

Die bei homogener Kontamination ermittelten K_D -Werte von $1,43 \cdot 10^{-3}$ bis $1,79 \cdot 10^{-3}$ entsprechen etwa den von [AGG 00] in Batch-Sorptionsversuchen gemessenen Werten von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, die allerdings mit Porenwasser mit höherer Ionenstärke erhalten wurden. Dies ist insofern zunächst bemerkenswert, weil bei der homogenen Kontamination die Möglichkeit chemischer Reaktionen mit den verschiedenen CSH-Phasen während der Aushärtung bestand, z. B. die Bildung des Iodidanalogs des Friedel'schen Salzes, was den K_D -Wert erhöhen würde. Für CSH-Phasen werden von [AGG 00] K_D -Werte von 0,054 bis $0,300 \text{ m}^3/\text{kg}$ und von [NOS 01] Werte von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $0,490 \text{ m}^3/\text{kg}$ angegeben. Diese liegen höher als K_D -Werte von ausgehärteten Betonproben [ALL 84], [HÖG 85], [ALB 93]. Allerdings ist die Sorption auch von dem CaO/SiO_2 -Verhältnis abhängig, wie sich aus den Angaben von [NOS 01] ersehen lässt. Bei Verhältnissen von $\text{Ca/Si} = 1,2$ und $\text{Ca/Si} = 1,5$ wurden von [NOS 01] die niedrigeren Werte von $2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ gefunden. Der Grund für die Abhängigkeit des K_D -Wertes vom Ca/Si -Verhältnis könnte auch in den unterschiedlichen Anteilen und Sorptionskoeffizienten der in den verschiedenen Zementphasen vorhandenen CSH-Mineralen (Tobermorit, Afwillit etc.) liegen.

5.2.3.4 Radium

Es wurden keine Schüttelversuche zur Bestimmung von K_D -Werten durchgeführt, da diese aufgrund der Wechselwirkungen mit den CSH-Phasen sowie der chemischen Fällung des Radiums als Radiumsulfat und Radiumhydroxid keine auswertbaren Ergebnisse versprochen. Für die Perkolationsexperimente lagen die ermittelten Werte sämtlich oberhalb von $1 \text{ m}^3/\text{kg}$, wobei die oberflächlich kontaminierten Materialien geringere Werte als die homogen kontaminierten aufwiesen. Letztere weisen alle K_D -Werte größer als $20 \text{ m}^3/\text{kg}$ auf. [LEG 92] berichten von fallenden K_D -Werten mit steigenden Ca-Gehalten in der Lösung. Im Experiment wird bei frischem Zement von [BAY 89] ein geringer Sorptionskoeffizient, im Bereich 0 bis $1,5 \text{ m}^3/\text{kg}$ beobachtet. Nach Auslaugung des Kalziums steigt der K_D -Wert auf bis zu max. $17 \text{ m}^3/\text{kg}$ [LEG 92]. Das gleiche Bild ergibt sich aus der Betrachtung der Ergebnisse von [TIT 06].

5.3 Radionuklidmobilisierung unter Gleichgewichtsbedingungen

Das folgende Kapitel scheint auf den ersten Blick keinen direkten Bezug zum Vorhaben zu haben. Einen solchen Bezug gibt es jedoch, auch wenn die weiter unten dargestellten Ergebnisse für dieses Vorhaben noch nicht direkt genutzt werden konnten. Mit Blick auf die zukünftigen Möglichkeiten des Rechenprogramms Hydrus wurden Batchversuche durchgeführt und mit geochemischen Rechnungen nachmodelliert. Damit sollte festgestellt werden, wie gut das Systemverständnis der hier untersuchten zementhaltigen Baustoffe aus geochemischer Sicht ist. Erst wenn eine gute Übereinstimmung zwischen gezielten Auslaugexperimenten mit geochemischen Modellrechnungen vorliegt, ist es sinnvoll, zu einer gekoppelten reaktiven Stofftransportmodellierung überzugehen, die die komplexen Vorgänge in einer Bauschutthalde, sowohl aus geochemischer Sicht, als auch aus der Sicht des ungesättigten Transportes zusammenhängend beschreibt.

Geochemische Reaktionen können mit geochemischen Rechenprogrammen wie PHREEQC, EQ3/6, Geochemist's Workbench, CHEMAPP u. a. modelliert werden. Voraussetzung für richtige Modellierungsergebnisse ist eine, für das zu betrachtende System, vollständige und konsistente thermodynamische Datenbasis. Der Transport in ungesättigten Medien wird mit Transportprogrammen gerechnet, z. B. wie in unserem Fall mit dem Programm HYDRUS. Gelingt es zu zeigen, dass sowohl die Freisetzung von Radionukliden als auch der Transport richtig verstanden sind, ist es erstrebenswert diese beiden Prozesse auch gleichzeitig, d. h. voll gekoppelt zu rechnen, weil dabei auch die Wechselwirkungen erfassbar sind und besser verstanden werden. Veränderungen der Lösungen durch Reaktionen auf dem Transportweg werden durch eine solche gekoppelte reaktive Stofftransportmodellierung quantitativ beschrieben. Programmtechnisch liegt bereits eine Kopplung zwischen HYDRUS und dem geochemischen Rechenprogramm PHREEQC vor.² Damit liegen die Werkzeuge um

² Auszug aus: www.pc-progress.com:

Hydrus-1D has recently been coupled also with the PHREEQC geochemical code (Parkhurst & Appelo 1999) to create a new comprehensive simulation tool, HP1 (acronym for HYDRUS1D-PHREEQC) (Jacques and Šimůnek 2005; Jacques et al. 2006; Šimůnek et al. 2006, 2008). This new code contains modules simulating (1) transient water flow in variably-saturated media, (2) the transport of multiple components, (3) mixed equilibrium/kinetic biogeochemical reactions, and (4) heat transport. HP1 is a significant expansion of the individual Hydrus-1D and PHREEQC programs by preserving most of their original features. The code still uses the Richards equation for simulating variably-saturated water flow and advection-dispersion type equations for heat and solute transport. However, the loosely coupled program can simulate also a broad range of low-temperature biogeochemical reactions in water, the vadose zone and in ground water systems, including interactions with minerals, gases, exchangers and sorption surfaces based on thermodynamic equilibrium, kinetic, or mixed equilibrium-kinetic reactions. HP1 uses the operator-splitting approach with no iterations during one time step (a non-iterative sequential model-

das Geschehen in einer Bauschutthalde auch gekoppelt zu rechnen. In der Praxis ist dies noch nicht erfolgt, weil die geochemische Modellierung noch nicht in der Lage ist, die geochemischen Vorgänge genau genug zu beschreiben. Welcher Stand bisher in der geochemischen Modellierung der hier anstehenden Aufgabe erreicht wurde, zeigen die Ergebnisse weiter unten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine gekoppelte Modellierung in absehbarer Zukunft mit guten Erfolgsaussichten möglich sein wird. Diese Aussage stützt sich auf die Tatsache, dass das hydraulische Geschehen gut verstanden ist und dass die in diesem Bericht dokumentierten Abweichungen zwischen Batchexperimenten und geochemischer Modellierung mit vertretbarem Aufwand deutlich verbessert werden können. Diese Arbeiten waren allerdings im laufenden Auftrag nicht mehr leistbar (und auch nicht vorgesehen). Der hier begonnene Weg zu einer reaktiven Stofftransportmodellierung, sollte weitergegangen werden, da er erlaubt, nicht nur vorhandene experimentelle Ergebnisse besser zu verstehen, sondern auch Extrapolationen auf eine bessere Basis zu stellen.

5.3.1 Batch-Versuche zur Bestimmung der Auslaugbarkeit von zementhaltigen Baustoffen

Um das geochemische Langzeitverhalten von zementhaltigen Baustoffen zu untersuchen und zu überprüfen, wie gut das geochemische Systemverständnis ist, wurden Methoden angewandt, die sich schon bei ähnlichen Untersuchungen an Abfallstoffen in Untertagedeponien und Endlagern als zielführend herausgestellt haben.

Um das Verhalten von Abfallstoffen in Endlagern und Untertagedeponien bei Zutritt von Lösungen belastbar zu beschreiben und damit auch voraussagen zu können, sind Aus-

ing approach). Jacques et al. (2006) evaluated the accuracy of the operator-splitting approach for a kinetic reaction network (i.e., sequential and parallel kinetic degradation reactions) by comparing HP1 with an analytical solution for TCE-degradation, as well as for mixed equilibrium and kinetic reactions involving different flow conditions (steady-state and transient).

Jacques & Šimůnek (2005), and Šimůnek et al. (2006) and Jacques et al. (2008ab), demonstrated the versatility of HP1 on several examples, which included a) the transport of heavy metals (Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+}) subject to multiple cation exchange reactions, b) transport with mineral dissolution of amorphous SiO_2 and gibbsite ($Al(OH)_3$), c) heavy metal transport in a medium with a pH-dependent cation exchange complex, d) infiltration of a hyperalkaline solution in a clay sample (this example considers kinetic precipitation-dissolution of kaolinite, illite, quartz, calcite, dolomite, gypsum, hydrotalcite, and sepiolite), e) long-term transient flow and transport of major cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+}) and heavy metals (Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+}) in a soil profile, f) cadmium leaching in acid sandy soils, g) radionuclide transport, and h) long term uranium migration in agricultural field soils following mineral P-fertilization.

laugversuche (Batchversuche) entwickelt worden, die den herrschenden Randbedingungen Rechnung tragen und deren Ergebnisse mittels einer thermodynamischen Modellierung nachgezeichnet werden können. Ein für die Bedingungen einer Untertagedeponie zugeschnittenes Auslaugverfahren wurde von [HER 00] entwickelt. Die dort beschriebene Technik wurde auch für die Batch-Versuche in AURA angewandt, mit dem Unterschied, dass entsprechend den Bedingungen auf einer Oberflächendeponie bei den Batchversuchen hohe Feststoff-Lösungsverhältnisse gewählt wurden. Bei zu erwartenden Lagerungsdichten zwischen 1,3 und 1,8 kg/L und volumetrischen Wassergehalten zwischen 10 und 30 % liegen typische *in situ* Feststoff-Lösungsverhältnisse in ungesättigtem Bauschutt zwischen 4 und 18 kg kg⁻¹.

Es gibt eine Reihe von anerkannten, aber sehr unterschiedlichen Auslaugverfahren (Tab. 5.8), die für unterschiedliche Problemstellungen konzipiert wurden. Auslaugversuche, die relevante Daten für die Auslaugbarkeit von Abfallstoffen liefern sollen, müssen spezifische Faktoren berücksichtigen. Dazu gehören:

- Auslauglösung
- Auslaugdauer
- Verhältnis Abfall/Lösung
- Sauerstoffpartialdruck
- Temperatur

In Untertagedeponien, in alten Kalibergwerken, für chemisch-toxische Abfälle, ist bei einem Wasserzutritt mit einer *Mg*-reichen Lösung im Gleichgewicht zu *Mg*-reichen Kalimineralen, wie Carnallit ($KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$) zu rechnen. In einem Endlager für hochradioaktive Abfälle, das in reinem Steinsalz errichtet werden würde, ist bei einem Lösungszutritt eher mit einer *NaCl*-reichen Lösung zu rechnen, die mit Halit, Anhydrit und Polyhalit im Gleichgewicht steht [HER 00]. Auf einer Oberflächendeponie trifft jedoch Regenwasser mit sehr geringem Salzgehalt auf die Abfälle. Diese drei Lösungen haben sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften und führen zu sehr unterschiedlichen Freisetzungen von Schadstoffen. Damit soll gezeigt werden, dass es wichtig ist, die Auslaugversuche mit der Lösung durchzuführen, die für die Fragestellung repräsentativ ist.

In Übertagedeponien treten Sickerwasserströme auf, die sich unter Umständen entlang präferentieller Fließwege durch den Deponiekörper ausbilden. Die Kontaktzeit zwi-

schen der Lösung und den Abfällen ist dadurch zeitlich begrenzt und hochgradig variabel. Das ist ein wesentlicher Unterschied zu Untertagedeponien, wo man es im Depo- nieraum nach Eintritt des hydrologischen Störfalls mit stehenden Lösungen zu tun hat. Die Kontaktzeit zwischen Abfall und Lösung ist in Untertagedeponien erheblich länger als in Übertagedeponien. In Untertagedeponien kann somit von der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes ausgegangen werden. Kinetische Einflüsse treten in den Hintergrund. In einer Übertagedeponie können diese jedoch überwiegen. Das heißt, dass es einfacher ist, Gleichgewichtsprozesse (wie sie in einem Endlager angenommen werden können) richtig nachzumodellieren, als Prozesse (wie auf einer Oberflächenhalde), bei denen kinetische Faktoren eine Rolle spielen.

Beim Zutritt von Lösungen in eine Untertagedeponie setzt sich die Lösung mit dem Abfall um und sättigt sich langsam mit dessen Inhaltsstoffen auf. Dieser Vorgang schreitet so lange fort, bis die entstehende Lösung an allen vorhandenen Mineralphasen gesättigt und somit mit diesen im Gleichgewicht steht. Welches Abfall-Lösungsverhältnis sich einstellen kann, hängt stark von der Technik ab, mit welcher der Abfall eingebracht wird. Theoretisch denkbar ist ein Füllungsgrad zwischen ca. 50 und annähernd 70 % des Hohlraums. Durch die Konvergenz des Salzgebirges wird sich der verbleibende Hohlraum, der bei einem Störfall mit Lösung gefüllt werden kann, noch weiter reduzieren. Entsprechend können sich in einer Untertagedeponie Abfall-Lösungsverhältnisse zwischen ca. 1:1 bis ca. 10:1 einstellen. Diese Variationsbreite muss in den Auslaugversuchen abgedeckt werden. Zum Vergleich: in der DEV - S4, die eher für die Verhältnisse auf übertägigen Deponien anwendbar ist, ist das vorgeschriebene Verhältnis 1 Teil Feststoff : 10 Teile Lösung und somit gegenüber *in situ Verhältnissen* deutlich reduziert, was zu einer Verdünnung der Lösung führen kann. Die Zielgröße des S4-Eluats ist daher auch der eluierbare Vorrat und keineswegs eine vorherzusagende *in situ* Konzentration unter Gleichgewichtsbedingungen. Zu beachten ist auch, dass einfache Schütteltests keine Auskunft über den zeitlichen Verlauf der zu erwartenden Konzentration geben. Hierzu sind Perkolationsexperimente an Laborsäulen oder Feldlysimetern oder Schüttelversuche bei variierendem Feststoff-Lösungsverhältnis erforderlich [IDE 08], [IDE 08a].

In Anlehnung an das S4-Eluat nach DIN wurden in AURA Auslaugversuche mit den Feststoff-Lösungsverhältnissen 1:1, 1:10 und 1:20 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche, in denen bei den jeweiligen Feststoff-Lösungsverhältnissen Gleichgewichte abgewartet wurden, sind in Tab. 5.9 zusammengestellt.

Tab. 5.8 Vergleich verschiedener Verfahren zur Feststellung der Auslaugbarkeit von Abfällen

Verfahren	DEVS4 (Schütteltest) [DEV S4]	EPA 1311 [TCLP]	GRS-Kaskadenauslaugung, Eluat wird wiederverwendet [HER 00]
Fragestellung	Eluierbarkeit mit Wasser	Mobilität von anorg. und org. Bestandteilen	Maximale Konzentration Auslaugverlauf
Probenvorbereitung	keine	Filtration, Mahlen < 9,5 mm	Zerkleinern auf < 0,5 mm
Feststoff-Lösungsverhältnis je Ansatz [kg/kg]	1:10	1:20	über Vorversuche festgelegt, min. 2:1
Feststoff-Lösungs-Gesamtverhältnis [kg/kg]	1:10	1:20	sinkt schrittweise
Eluent	Wasser, deionisiert	Essigsäure Pufferlösungen (pH 4,93 und pH 2,88)	natürliche Lösungen aus UTD in Salzformationen (NaCl-Lösung, MgCl ₂ -Lösung)
Elutionszeit je Kaskade	24h	18h	1 – 3 Tage je Kaskade bis konstante Zusammensetzung erreicht ist
Temperatur	Raumtemperatur	22 ± 3 °C	25,0 ± 0,1 °C
Elutionsgefäß	2 L PE-Flasche	Spezielles Extraktionsgefäß gleichzeitig Filtrationseinheit, PTFE ausgekleidet	Druckfiltrationsgefäß PTFE/Glas
Analyse	Filtrat	zusammen mit Filtrat aus Probenvorbereitung	Eluat und röntgenographische Phasenbestimmung im Bodenkörper
Besonderheiten		Gasraumfreie Elution	Luftabschluss Temperaturkonstanz

Tab. 5.9 Ergebnisse der Batchversuche mit Schwerbeton in Regenwasser

Feststoff/Lösung	Konzentration [in mol/kg H ₂ O]									
	S	Ca	Na	Li	Cs	Sr	I	Th	Ra	U
1:1	1,531E-03	4,746E-03	5,094E-03	3,652E-04	9,194E-08	1,372E-04		n.b.	n.a.	5,230E-11
1:1	1,543E-03	4,786E-03	5,463E-03	1,368E-03	1,002E-07	5,342E-04	4,008E-07	2,423E-10	n.a.	8,962E-11
1:1	1,467E-03	4,486E-03	5,202E-03	1,635E-03	7,109E-08	5,664E-04	7,094E-07	n.b.	7,257E-16	n.b.
1:10	5,632E-04	5,380E-03	6,124E-04	4,471E-05	1,586E-08	6,616E-05	4,835E-08	n.b.	n.a.	4,808E-11
1:10	5,458E-04	4,963E-03	6,964E-04	1,722E-04	1,745E-08	2,456E-04	6,296E-08	4,310E-11	4,838E-16	9,104E-11
1:10	6,515E-04	4,768E-03	6,390E-04	2,150E-04	1,068E-08	3,007E-04	1,272E-07	n.b.	n.a.	n.b.
1:20	5,748E-04	4,379E-03	3,264E-04	1,942E-05	8,224E-09	3,568E-05	1,310E-08	n.b.	n.a.	4,621E-11
1:20	5,508E-04	4,182E-03	3,787E-04	7,976E-05	9,442E-09	1,360E-04	2,605E-08	n.b.	2,419E-16	5,740E-11
1:20	6,334E-04	4,329E-03	3,486E-04	1,075E-04	6,288E-09	1,831E-04	6,894E-08	n.b.	n.a.	n.b.

n.b. = nicht bestimmbar, n.a. = nicht analysiert; Konzentrationsangaben hier in [mol/kg H₂O], weil sie so in der geochemischen Simulationsprogrammen gebraucht werden.

5.3.2 Modellierung der Korrosion von Schwerbeton

Stehen genügend experimentelle Ergebnisse zur Verfügung, die bei unterschiedlichen Feststoff-Lösungsverhältnissen gewonnen wurden, können diese mit den Ergebnissen der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung verglichen werden. In der Modellierung wird wie bei einer Titration zu einem Liter Wasser in der Ausgangslösung in jedem Reaktionsschritt neuer Feststoff dazu gegeben und das chemische Gleichgewicht ausgerechnet. Da auch in den Batchversuchen ein Gleichgewicht abgewartet wird, sind die Ergebnisse dieser Versuche mit den Ergebnissen der Modellierung direkt vergleichbar. Gelingt es die Versuchsergebnisse richtig nachzuzeichnen, ist das ein Indiz dafür, dass die ablaufenden chemischen Prozesse richtig verstanden sind, dass alle wesentlichen Bodenkörper, die an der Reaktion beteiligt sind, berücksichtigt wurden, dafür korrekte Löslichkeitskonstanten vorliegen, und dass alle thermodynamischen Daten zu allen in der Reaktion vorhandenen Spezies vollständig und richtig berücksichtigt wurden. Abweichungen dokumentieren dagegen, Lücken in der Datenbasis oder Inkonsistenzen der verwendeten thermodynamischen Daten.

Für die Modellierung der Auslaugung des Schwerbetons wurden als Basis die Ausgangskomponenten der Herstellungsrezeptur verwendet. Es handelt sich dabei um die Angaben bezüglich der Ausgangsstoffe in Massen-% für Elemente bzw. Verbindungen sowie um Angaben, in welchem prozentualen Anteil diese Komponenten für den entsprechenden Beton zusammengemischt werden.

Tab. 5.10 zeigt die chemische Zusammensetzung in mol/kg Feststoff und die Tab. 5.11 die Zusammensetzung des Regenwassers mit der gerechnet wurde.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung des Schwerbetons wurden die Elementzusammensetzungen der Ausgangsstoffe in Massenprozent umgerechnet. Der Ladungsausgleich erfolgte mit Sauerstoff.

Unter Berücksichtigung des Massenprozentanteils eines Elementes in einer Komponente, des Komponentenanteils am Schwerbeton sowie des Molgewichtes erhält man die Molzahl des jeweiligen Elementes pro kg Feststoff:

$$n_{/kg\text{ Feststoff}} = \frac{1000}{M_E} \cdot \sum_{K1}^{K4} \frac{M_{\%,E,K}}{1000} \cdot \frac{m_k}{M_{SB}} \quad (5.1)$$

mit $M_{\%,E,K}$ Massenprozent eines Elementes in der Komponente K1...K4
 m_K Masse einer Komponente zur Herstellung von 1 m³ Schwerbeton
 M_{SB} Masse des Schwerbetons, entspricht der Summe aller Komponenten
 M_E Molgewicht des Elementes [g/mol]

Tab. 5.10 Eingabedaten für Schwerbeton in der Modellierung

Element	[Mol/kgFeststoff]
<i>Na</i>	$1,293 \cdot 10^{-2}$
<i>K</i>	$1,380 \cdot 10^{-2}$
<i>Ca</i>	$9,107 \cdot 10^{-1}$
<i>Mg</i>	$1,889 \cdot 10^{-1}$
<i>Cl</i>	$1,160 \cdot 10^{-6}$
<i>S</i>	3,525
<i>O</i>	$2,011 \cdot 10^{+1}$
<i>Al</i>	$1,710 \cdot 10^{-1}$
<i>Si</i>	$6,961 \cdot 10^{-1}$
<i>H</i>	6,469
<i>Fe</i>	$2,505 \cdot 10^{-2}$
<i>Ba</i>	3,446
<i>U</i>	$5,827 \cdot 10^{-7}$
<i>Th</i>	$5,769 \cdot 10^{-7}$
<i>I</i>	$5,769 \cdot 10^{-7}$
<i>Cs</i>	$5,769 \cdot 10^{-7}$
<i>Li</i>	$5,769 \cdot 10^{-5}$

Tab. 5.11 Eingabedaten für das Regenwasser in der Modellierung

Mineral	[Mol/kg H ₂ O]
<i>NaNO₃</i>	$8,118 \cdot 10^{-5}$
<i>NaHCO₃</i>	$3,571 \cdot 10^{-6}$
<i>CaSO₄</i>	$1,976 \cdot 10^{-4}$

Die Modellierung wurde mit den geochemischen Simulationsprogrammen EQ3/6 und PHREEQC durchgeführt. Die dafür generierten Inputfiles und die verwendete Datenbanken finden sich auf beiliegender CD.

5.3.3 Ergebnisse der Modellierung und Vergleich mit Batchversuchen

In Abb. 5.27 bis Abb. 5.36 werden die gemessenen und berechneten Entwicklungen bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser für den pH-Wert und die Elemente *Ca*, *S*, *Na*, *Sr*, *Cs*, *U*, *Th*, *Ra* und *I* dargestellt. Die gemessenen Entwicklungstrends werden von den Modellierungen mit beiden Programmen in der Regel richtig wiedergegeben. Teilweise stimmen die gemessenen und berechneten absoluten Konzentrationen in den Lösungen gut überein, z. B. für *Ca*, *Sr* und *I*. Teilweise liegen sie aber auch weit auseinander. Besonders auffällig sind die abweichenden Modellierungsergebnisse bei Uran. Die mit PHREEQC berechneten U-Werte für das Feststoff-Lösungsverhältnis von 1:1 liegen um eine Größenordnung höher und die mit EQ3/6 berechneten um drei Größenordnungen höher als die gemessenen Werte. Beim *Th* liegen die gemessenen Werte zwischen den Ergebnissen der Modellierungen mit den beiden Programmen. Die Modellierung mit PHREEQC liegt hier mit einer Abweichung nach oben um eine Größenordnung noch vergleichsweise gut. Mit EQ3/6 dagegen wird ein Wert ermittelt, der um fünf Größenordnungen niedriger liegt, als der von PHREEQC und vier Größenordnungen niedriger als im Experiment. So große Abweichungen sind nicht hinnehmbar. Bei der Modellierung des Iods liegen beide Modellierungen richtig. Das Radium wurde nur mit PHREEQC modelliert. Der berechnete Entwicklungstrend entspricht dem gemessenen. Die gemessenen Werte liegen um eine bis zwei Größenordnungen niedriger als die berechneten. Allerdings liegt für *Ra* für jedes Feststoff-Lösungsverhältnis auch nur eine Messung vor. Die Konzentrationen von *Ra* in der Lösung liegen zudem nahe an der Nachweisgrenze.

Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig es ist, die thermodynamische Datenbasis zu überprüfen und mit abgesicherten Daten zu rechnen. Diese Aufgabe konnte im Rahmen von AURA nur bedingt geleistet werden. Sie müsste im Rahmen eines Folgeauftrags weitergeführt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei Verwendung einer einheitlichen abgesicherten und intern konsistenten Datenbasis wie sie z. Zt. im Projekt THEREDA entwickelt wird, nicht nur die Modellierungsergebnisse mit den beiden Rechenprogrammen übereinstimmen werden, sondern auch, dass die experimentellen Ergebnisse noch deutlich besser nachgezeichnet werden können. Diese Hoffnung ist berechtigt, weil die Modellierung von Beton mit Salzlösungen und der Pitzer-Datenbasis für die Hauptelemente eine gute bis sehr gute Übereinstimmung ergeben haben [MET 03]. Eine ähnlich gute Übereinstimmung sollte sich auch bei der Korrosion von Schwerbeton mit Regenwasser, sowohl für die Hauptelemente, als auch für die Radionuklide, erzielen lassen.

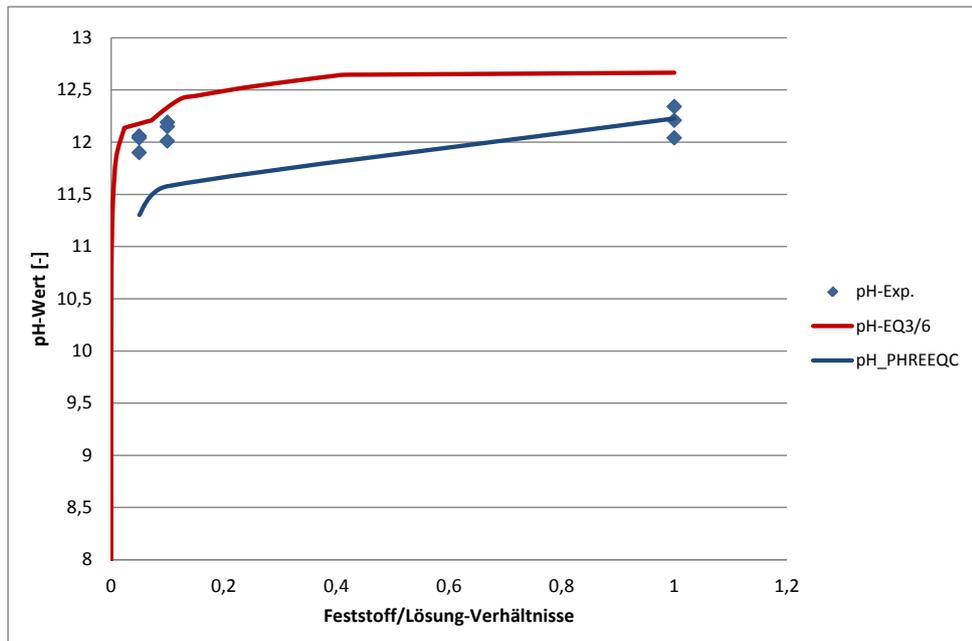


Abb. 5.27 pH-Wert-Entwicklung der Lösungen in Batchversuchen und in den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

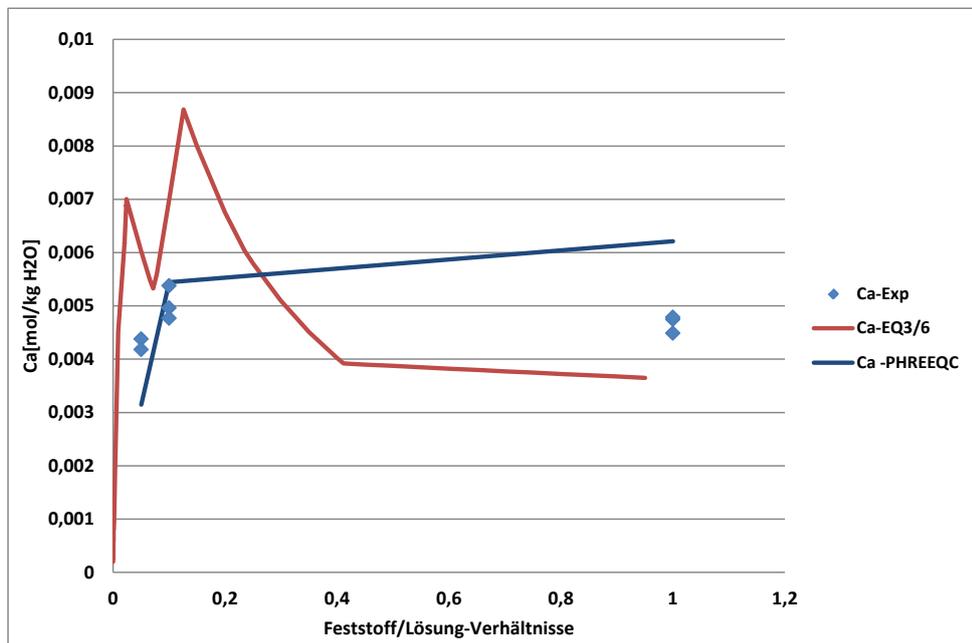


Abb. 5.28 Ca-Entwicklung der Lösungen in Batchversuchen und in den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

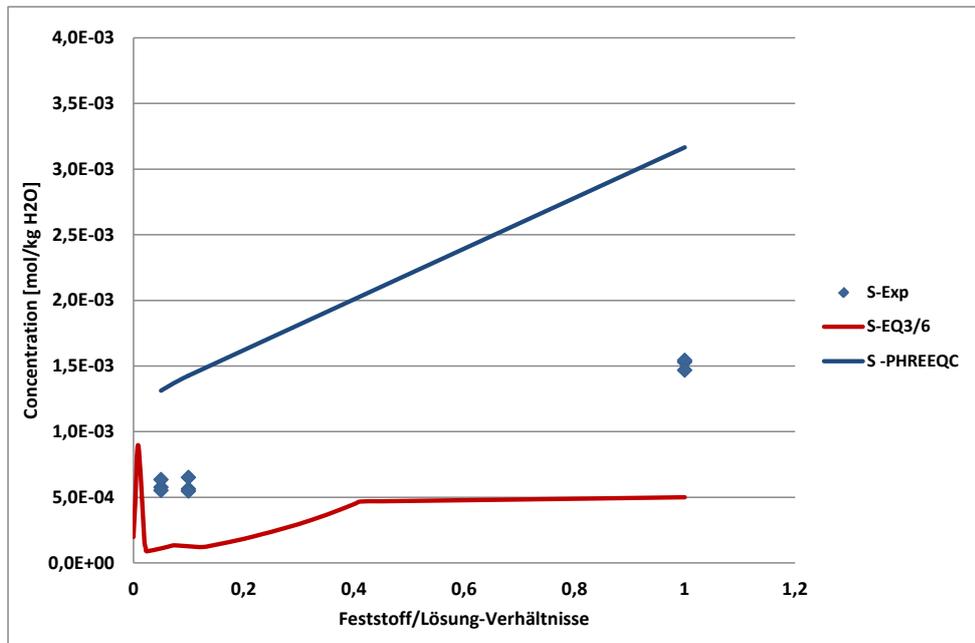


Abb. 5.29 S-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

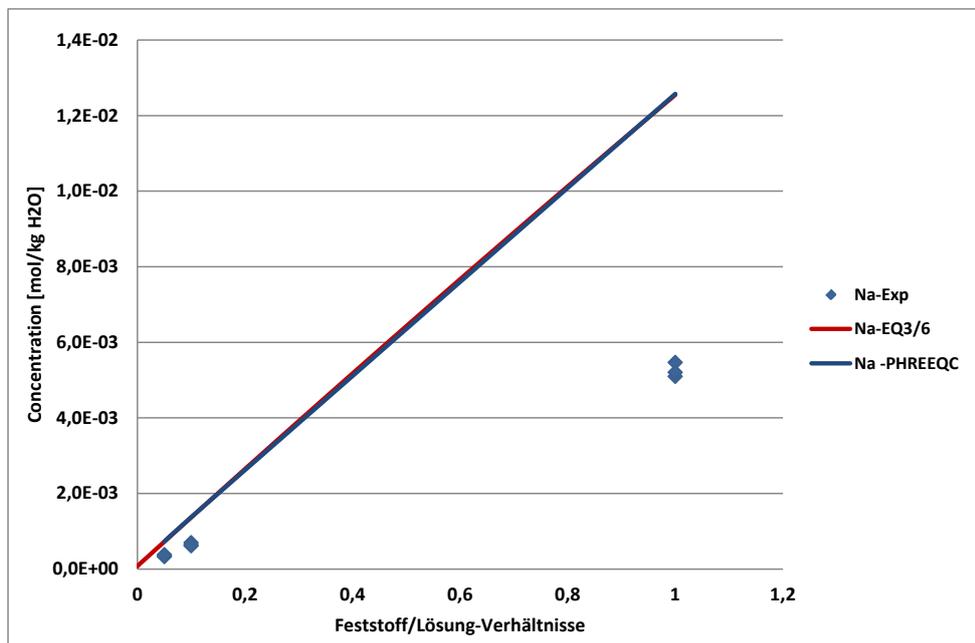


Abb. 5.30 Na-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

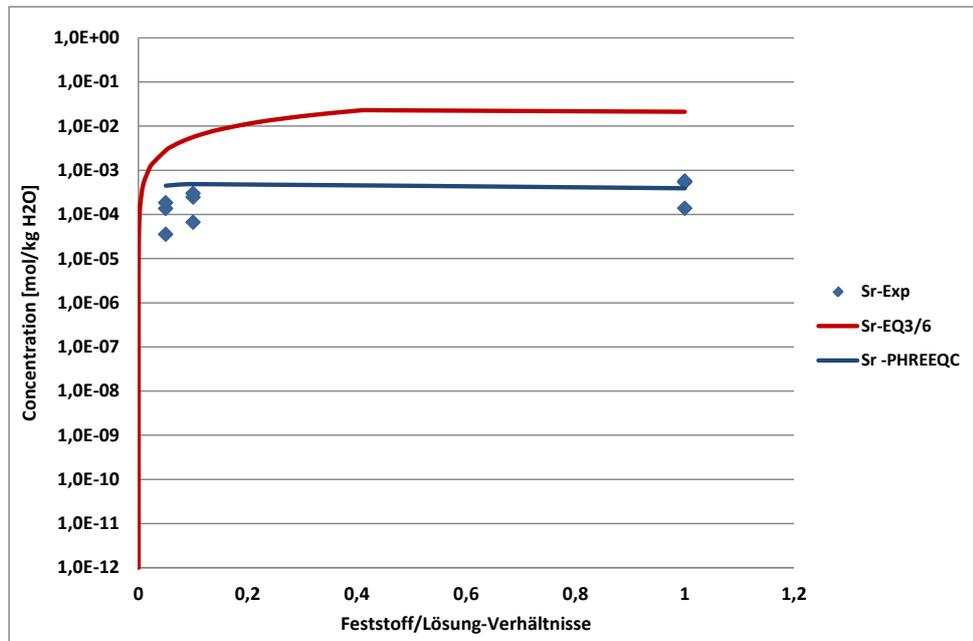


Abb. 5.31 Sr-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

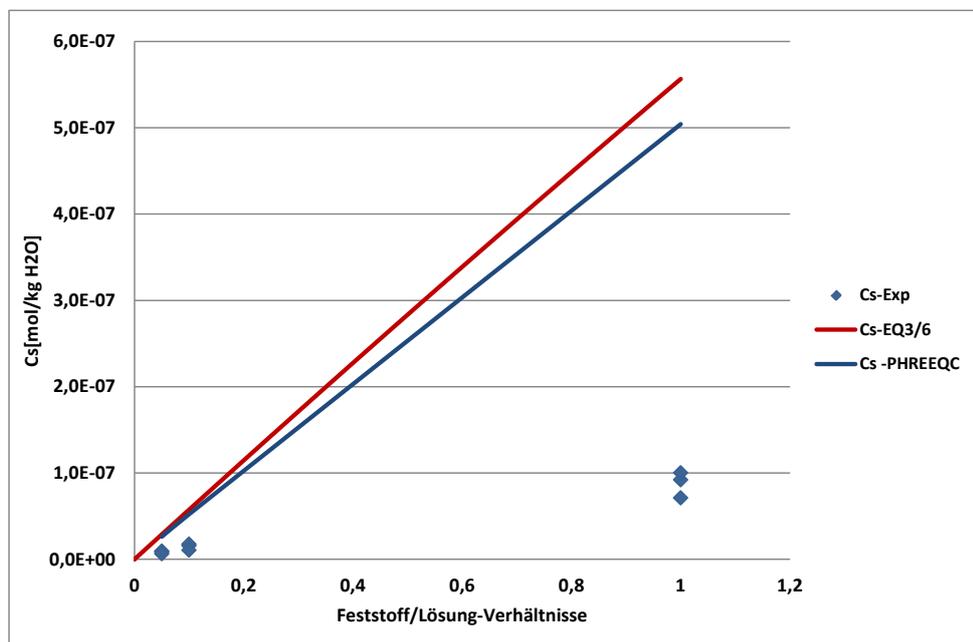


Abb. 5.32 Cs-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

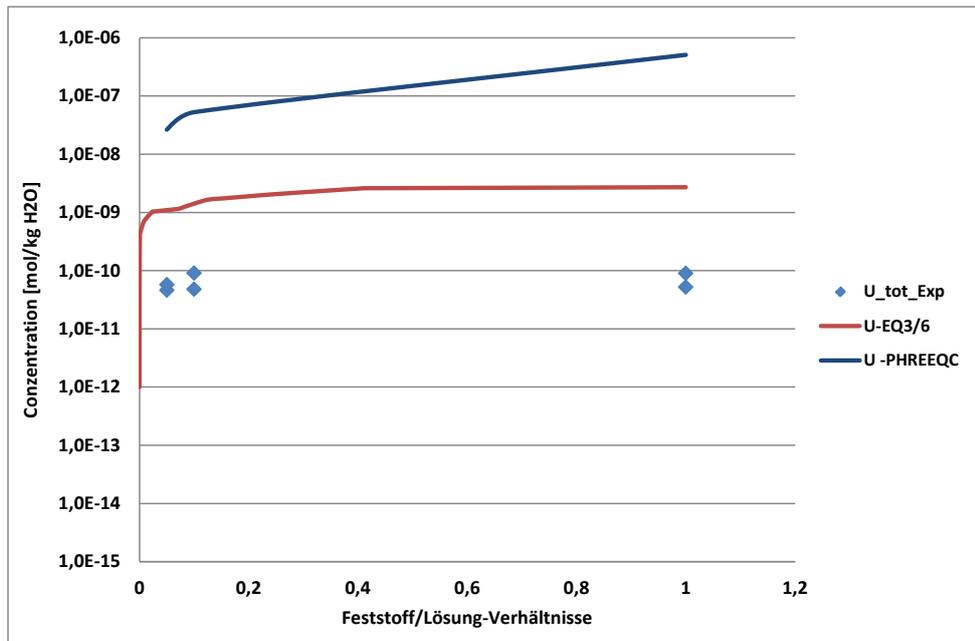


Abb. 5.33 U-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

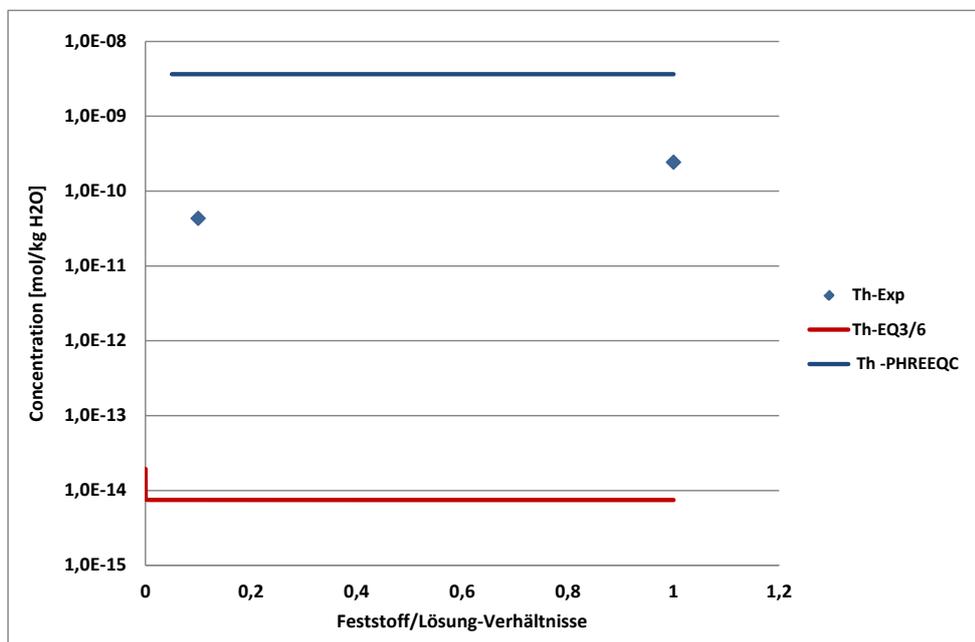


Abb. 5.34 Th-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser

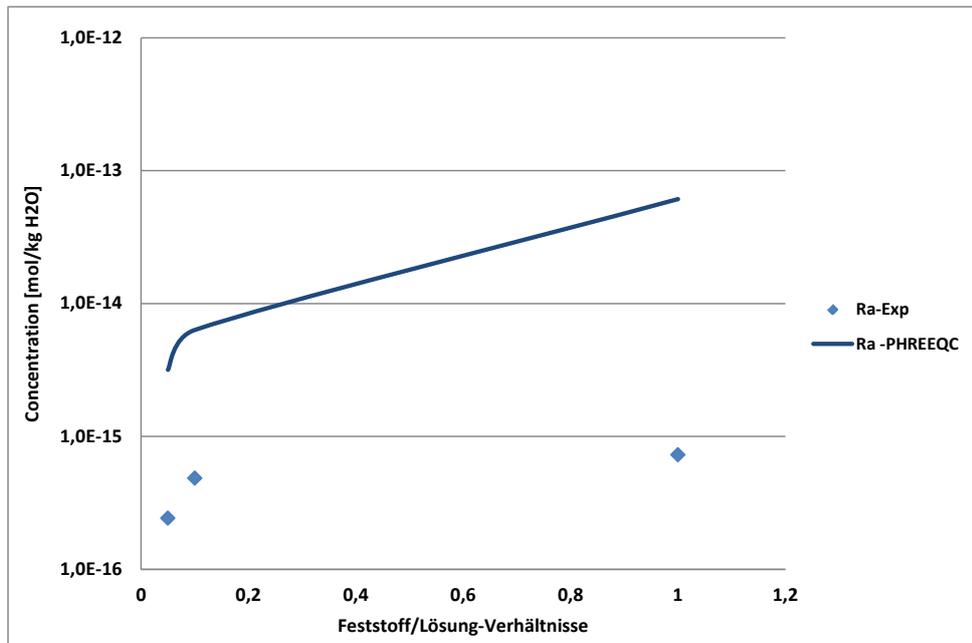


Abb. 5.35 *Ra*-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwebbeton durch Regenwasser

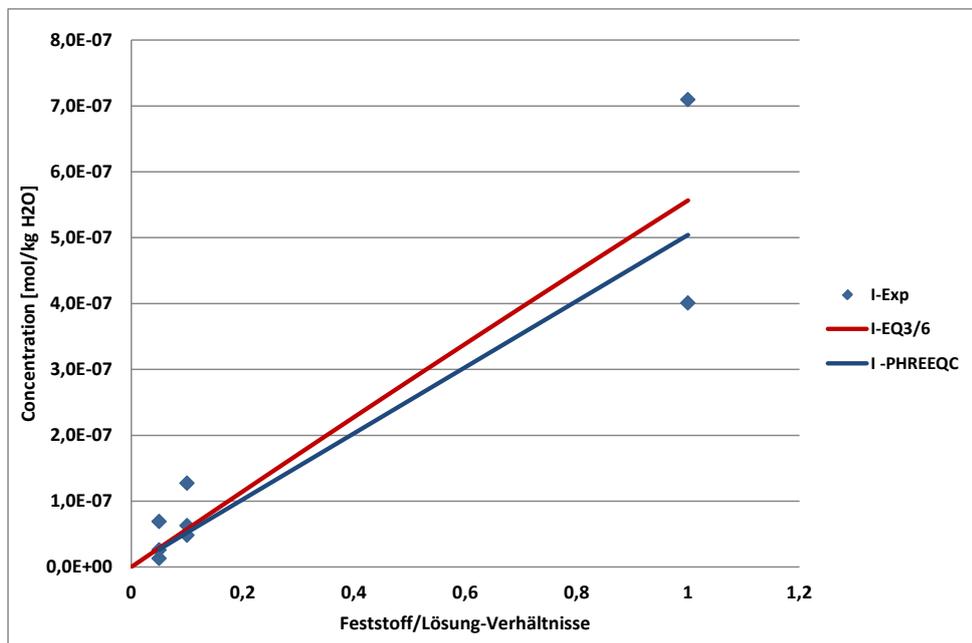


Abb. 5.36 *I*-Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwebbeton durch Regenwasser

5.3.4 Verwendbarkeit der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung für die Beschreibung des Radionuklidaustrags aus einer Bauschutthalde

Der Vergleich der Ergebnisse aus den Batchversuchen mit den Ergebnissen der Perkolationsversuche zeigt, dass in den Perkolationsversuchen nicht nur die Feststoff-Lösungsverhältnisse kleiner sind als in den Batchversuchen sondern, dass sie sich besonders dadurch unterscheiden, dass in den Perkolationsversuchen die Lösungen offensichtlich stark von kinetischen Faktoren beeinflusst werden. Mit anderen Worten im Batchversuch repräsentiert die Lösungszusammensetzung einen Quasi-Gleichgewichtszustand und im Perkolationsversuch einen hochgradigen Ungleichgewichtszustand. Das ist daran zu erkennen, dass bei festgelegten Feststoff-Lösungsverhältnissen im Batchversuch und im Perkolationsversuch nicht die gleichen Verhältnisse der Ionen untereinander auftreten. Dies aber wäre eine Voraussetzung, um aus dem Stand mit den vorhandenen Daten eine erfolgreiche Modellierung des reaktiven Stofftransports in der Halde zu erreichen.

Gleichgewichte können heute schon (mit den gezeigten Einschränkungen) modelliert werden, Ungleichgewichte aber nicht. Dafür benötigte man kinetische Faktoren (die fehlen) und Informationen über kurzfristig aktive Sorptions- und Desorptionsvorgänge. Solche Informationen sind mit weiterem Aufwand möglicherweise zu erhalten, z. B. über die zeitliche Entwicklung der Lösungen in Batchversuchen oder Perkolationsversuchen unter einheitlichen Randbedingungen. Z. Zt. ist die Situation jedoch die, dass die Gleichgewichtsmodellierung erstens noch verbessert werden muss und zweitens wichtige Informationen noch erarbeitet werden müssen, um die Ergebnisse der Perkolationsversuche durch die gekoppelte Chemie/Transportmodellierung richtig nachzuzeichnen. Nur wenn besser verstanden wird, was die Lösungszusammensetzung in den Perkolaten bestimmt, kann die Modellierung des reaktiven Stofftransportes in einer ungesättigten Halde auch als zuverlässiges Prognosewerkzeug eingesetzt werden. Soweit ist man heute, was Baustoffhalden betrifft noch nicht. Das heißt, der von uns in Kapitel 5.1.5 beschrittene Weg zur Modellierung des Austragsverhaltens ist z. Zt. das beste verfügbare Werkzeug.

Trotzdem waren die Batchversuche und die Gleichgewichtsmodellierung für das AURA-Programm nicht nutzlos. Sie sind der erste Schritt und damit der Einstieg in eine gekoppelte reaktive Stofftransportmodellierung, die die Transportmodellierung auf der Grundlage von K_D -Werten ersetzen kann.

6 Sensitivitätsanalysen und Szenarien des Radionuklidaustrags auf der Deponieskala

6.1 Radionuklidaustrag unter Annahme gesättigten Wasserflusses

Die Szenarien des Austrags unter wassergesättigten Bedingungen wurden mit der CDE simuliert. Zum Vergleich wurden Szenarien mit einem gegenüber der Wassersättigung reduzierten Wassergehalt mit der CDE simuliert. Der Wasserfluss wurde als stationär und die Wassergehaltsverteilung als mit der Tiefe homogen angenommen. Die Annahme stationären Wasserflusses ist für langfristige Simulationen des Stofftransports in der ungesättigten Zone weitverbreitet. Der große Vorteil ist, dass aus zeitlichen Konzentrationsverläufen direkt auf Stofffrachten geschlossen werden kann, da die volumetrische Wasserflussdichte mit der Zeit konstant ist. Die Annahme eines mit der Tiefe homogenen Wassergehalts entspricht im gesättigten Fall der Annahme eines homogenen Substrats (Porosität) und im ungesättigten Fall der Situation an einem grundwasserfernen Standort. Wird zusätzlich lineare Sorption betrachtet, so hat die CDE, wie in Kapitel 3 dargelegt, analytische Lösungen, die in der Komponente CXTFIT [TOR 99] im Softwarepaket STANMOD [SIM 09a] zusammengestellt sind. Die Verwendung analytischer Lösungen an Stelle von numerischen Lösungen der CDE reduziert den Aufwand für die Berechnung der Szenarien erheblich und hat den zusätzlichen Vorteil, dass keine numerischen Fehler auftreten können und die Lösungen mathematisch exakt sind. Aus diesem Grund sind alle in diesem Abschnitt gezeigten Zeitreihen Ergebnisse von Simulationen mit CXTFIT.

Den Szenarien in diesem Abschnitt lagen folgende Annahmen zu Grunde: Höhe der Schüttung 10 m, volumetrische Wasserflussdichte 15 cm a^{-1} , Dispersionslänge 100 cm (dies entspricht einem Zehntel der Transportstrecke), Lagerungsdichte $1,5 \text{ kg/L}$, volumetrischer Wassergehalt 15 % (ungesättigter Fall) bzw. 30 % (gesättigter Fall), Dauer der Simulationsperiode 100 a, Gesamtvorrat $100 \mu\text{g kg}^{-1}$. Der K_D -Wert wurde variiert. Einen Überblick über die Parameter gibt Tab. 6.1. Die Ergebnisse für den wassergesättigten und wasserungesättigten Fall sind in Abb. 6.1 dargestellt.

Tab. 6.1 Die im Rahmen der Szenarioanalyse mit der CDE behandelten Fälle

Parameter bzw. Variable	Symbol	Werte
Länge der Schüttung	L	1 000 cm
Dispersionslänge	λ	100 cm
volumetrische Wasserflussdichte	q	15 cm a ⁻¹
Lagerungsdichte	ρ_b	1,5 kg/L
volumetrischer Wassergehalt	θ	0,15 (ungesättigt) 0,30 (gesättigt)
Dauer der Simulationsperiode	t_{sim}	100 a
linearer Verteilungskoeffizient	K_D	0,1 L kg ⁻¹ 1,0 L kg ⁻¹ 10 L kg ⁻¹
Gesamtvorrat	s_t	100 µg kg ⁻¹

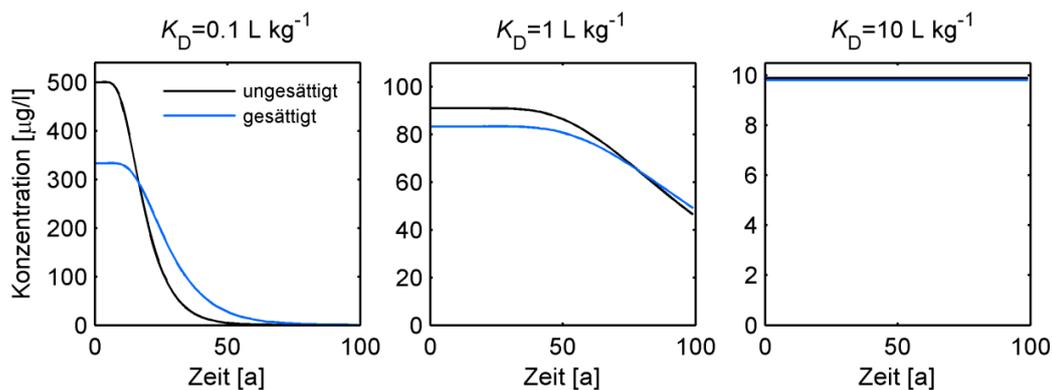


Abb. 6.1 Szenarien des Radionuklidaustrags aus einer 10 m hohen Schüttung für wassergesättigte und wasserungesättigte Bedingungen

Die Grundwassererneuerung beträgt 15 cm a⁻¹, der volumetrische Wassergehalt 15 % (ungesättigt) bzw. 30 % (gesättigt), die Dispersionslänge 100 cm und die Lagerungsdichte 1,5 kg/L. Der Gesamtvorrat beträgt 100 µg kg⁻¹. Variiert wurde der Parameter K_D -Wert. Dargestellt sind die zeitlichen Verläufe der fließgemittelten Konzentration am unteren Rand der Schüttung aus analytischen Lösungen der CDE.

In Abb. 6.1 wird der K_D -Wert von links nach rechts erhöht. Der Einfluss auf die Anfangskonzentration folgt Gleichung (3.28). Da der Gesamtvorrat in allen Fällen identisch ist, nimmt die Anfangskonzentration in der Lösung mit steigendem K_D -Wert ab. Der Einfluss des Vorrats auf den Konzentrationsverlauf geht aus Gleichung (3.28) hervor. In dieser wird deutlich, dass die Anfangskonzentration c_0 direkt proportional zum

Vorrat ist. Dieser Zusammenhang ist offensichtlich und muss nicht grafisch dargestellt werden. Die beiden Fälle „gesättigt“ und „ungesättigt“ unterscheiden sich nur im volumetrischen Wassergehalt. Der Einfluss des Wassergehalts auf die Porenwasserfließgeschwindigkeit, den Retardationsfaktor und den effektiven Dispersionskoeffizienten wurde in Kapitel 3 erläutert. Eine Erhöhung des K_D -Werts hat eine Erhöhung des Retardationsfaktors nach Gleichung (3.13) zur Folge, wodurch der Abfall der Konzentration verzögert erfolgt. Aus Abb. 6.1 geht hervor, dass bereits ab K_D -Werten von 10 L kg^{-1} mit einer über 100 a konstanten Konzentration am unteren Rand der Quelle zu rechnen ist. Da in diesem Fall eine zeitlich konstante Quellstärke vorliegt sollte das Hauptaugenmerk auf einer möglichst präzisen Bestimmung der Anfangskonzentration liegen um das Risiko einer Grundwasserkontamination bewerten zu können. Eine weitere Schlussfolgerung aus Abb. 6.1 ist, dass ab einem K_D -Wert von 10 L kg^{-1} die beiden Fälle wassergesättigter und ungesättigter Fluss zu identischen Austragsmustern und Konzentrationen am unteren Rand der Stoffquelle führt, so dass in diesem Fall das Verteilungsverhalten und der verfügbare Vorrat das Austragsverhalten kontrolliert und die hydraulischen Gegebenheiten keinen Einfluss auf die Quellstärkefunktion haben. Für die beiden geringeren K_D -Werte ist der Einfluss des Wassergehalts sichtbar, aber keineswegs als dramatisch anzusehen. Lediglich für feldgemittelte Wassergehalte, die unterhalb von 15 % liegen, würde die initiale Konzentration noch deutlich höher werden, was in Risikoanalysen zu berücksichtigen wäre. Basierend auf den für Uran²³⁸ und Thorium²³² in Kapitel 5 beschriebenen K_D -Werte lässt sich feststellen, dass es für diese Radionuklide keinen Unterschied zwischen dem wassergesättigten und ungesättigten Transport gibt, wenn alle Annahmen der CDE erfüllt sind.

6.2 Radionuklidaustrag unter wasserungesättigten Bedingungen mit dem Zwei-Regionen-Modell

Für die Szenarien des Radionuklidaustrags unter wasserungesättigten Bedingungen wurden Simulationen mit der CDE und dem MIM durchgeführt, um den Fall des physikalischen Ungleichgewichts in den Szenarien mit abzudecken. Wie in Abschnitt 6.1 wurde vereinfachend eine homogene vertikale Verteilung des Wassergehalts und stationärer Wasserfluss angenommen und alle Berechnungen mit der Komponente CXTFIT [TOR 99] des Simulationswerkzeugs STANMOD [SIM 09a] durchgeführt. Folgende Annahmen lagen den Szenarien zu Grunde: Höhe der Schüttung 10 m, volumetrische Wasserflussdichte 15 cm a^{-1} , Dispersionslänge 100 cm (dies entspricht einem Zehntel der Transportstrecke), Lagerungsdichte $1,5 \text{ kg/L}$, volumetrischer Wassergehalt 15 %,

mobiler Wassergehalt für das MIM 5 %, Dauer der Simulationsperiode 100 a. Es wurden der K_D -Wert, der Anteil Sorptionsplätze in der mobilen Region f und der Austauschkoefizient ω variiert, um den Einfluss dieser drei Modellparameter auf das Austragsverhalten zu untersuchen und vergleichend zu diskutieren. Der Vorrat wurde in allen Fällen zu $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ angenommen und nicht variiert. Der Einfluss des Vorrats auf den Konzentrationsverlauf geht wie in Abschnitt 6.1 erwähnt aus Gleichung (3.28) hervor (Anfangskonzentration c_0 ist direkt proportional zum Vorrat) und wird in den Szenarien nicht detailliert behandelt. Der Einfluss des K_D -Werts auf die Anfangskonzentration c_0 wird ebenfalls in Gleichung (3.28) deutlich. Für kleine Werte des *in situ* Wasser-Feststoff-Verhältnisses in Relation zum Verteilungskoeffizienten, ist die Anfangskonzentration invers proportional zum K_D -Wert.

Durch die Variation des K_D -Werts verändert sich die Transportgeschwindigkeit im porösen Medium und entsprechend verändert sich auch die Aufenthaltsdauer der transportierten Stoffe in der Schüttung. Die Aufenthaltsdauer wird hierbei proportional zu dem in Gleichung (3.13) definierten Retardationsfaktor verlängert. Eine Variation des Austauschkoefizienten ω im MIM muss auf die durchschnittliche Aufenthaltsdauer abgestimmt werden. Dies ist essentiell, um zu aussagekräftigen Vergleichen zu kommen, da identische Werte für ω je nach Wert von R einen unterschiedlichen Einfluss auf die Austragskurve haben. Die dimensionslose Damköhlerzahl erster Ordnung [BAH 87] erlaubt es, die Transportzeit zur Zeitskala des Austauschs zwischen den Regionen in Relation zu setzen, um eine Aussage darüber zu erhalten, wie nah am Gleichgewichtszustand sich ein Stofftransportsystem befindet. Die Damköhlerzahl Da ist definiert als

$$Da = \frac{LR\omega}{v_m} \quad (6.1)$$

mit der Länge des Systems L und der Porenwasserfließgeschwindigkeit in der mobilen Region v_m . Damköhlerzahlen größer als 10 zeigen an, dass das betrachtete System nah am Gleichgewicht ist. Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wurden Damköhlerzahlen von 0,001, 0,1 und 10 verglichen. Der Wert des Austauschkoefizienten ω wurde in jedem Fall durch Auflösen von Gleichung (6.1) nach ω aus der Damköhlerzahl und dem Retardationsfaktor R berechnet. In den Szenarien wurden die K_D -Werte 0,1; 1,0; 10 und 100 L kg^{-1} verglichen und der Anteil der Sorptionsplätze f von 0,1 über 0,3 bis hin zu 0,5 variiert. Zusätzlich wurden die in Kapitel 5 aufgeführten Werte des Austauschparameters $\omega = 10^{-11} \text{ d}^{-1}$ in 12 weiteren Szenarien verwendet. Hierbei ist zu be-

achten dass sich aufgrund der Variation des Verteilungskoeffizienten K_D die Damköhlerzahl ändert. Einen Überblick über sämtliche 48 Szenarien mit dem MIM vermitteln die Tab. 6.2 und Tab. 6.3. Die Ergebnisse der Szenarien sind in Abb. 6.2 dargestellt. In der Abbildung steigt der K_D -Wert von oben nach unten und der Anteil der Sorptionsplätze in der mobilen Region von links nach rechts. In jeder Teilabbildung variiert die Damköhlerzahl für das MIM in den drei oben genannten Stufen und zusätzlich ist die Lösung des MIM für $\omega = 10^{-11} \text{ d}^{-1}$ und die Lösung der CDE aus Abschnitt 6.1 dargestellt.

Tab. 6.2 Die im Rahmen der Szenarioanalyse mit dem MIM behandelten Fälle für den ungesättigten Wasserfluss

Parameter bzw. Variable	Symbol	Werte
Länge der Schüttung	L	1 000 cm
Dispersionslänge	λ	100 cm
volumetrische Wasserflussdichte	q	15 cm a ⁻¹
Lagerungsdichte	ρ_b	1,5 kg/L
volumetrischer Wassergehalt	θ	0,15
mobiler Wassergehalt	θ_m	0,05
Dauer der Simulationsperiode	t_{sim}	100 a
linearer Verteilungskoeffizient	K_D	0,1 L kg ⁻¹ 1,0 L kg ⁻¹ 10 L kg ⁻¹ 100 L kg ⁻¹
Anteil der Sorptionsplätze in der mobilen Region	f	0,1 0,3 0,5
Gesamtvorrat	s_t	100 µg kg ⁻¹
Damköhlerzahl	Da	10 0,1 0,001
Austauschkoeffizient aus Kapitel 5	ω	365·10 ⁻¹¹ a ⁻¹

Tab. 6.3 Übersicht über alle Szenarien, die mit dem MIM simuliert wurden

K_D [L kg ⁻¹]	C_0 [µg L ⁻¹]	f [-]	ω [d ⁻¹]	R [-]	Da [-]
0,1	500	0,1	$4,11 \cdot 10^{-03}$	2	$1,00 \cdot 10^{+01}$
0,1	500	0,1	$4,11 \cdot 10^{-05}$	2	$1,00 \cdot 10^{-01}$
0,1	500	0,1	$4,11 \cdot 10^{-07}$	2	$1,00 \cdot 10^{-03}$
0,1	500	0,1	$1,00 \cdot 10^{-11}$	2	$2,43 \cdot 10^{-08}$
0,1	500	0,3	$4,11 \cdot 10^{-03}$	2	$1,00 \cdot 10^{+01}$
0,1	500	0,3	$4,11 \cdot 10^{-05}$	2	$1,00 \cdot 10^{-01}$
0,1	500	0,3	$4,11 \cdot 10^{-07}$	2	$1,00 \cdot 10^{-03}$
0,1	500	0,3	$1,00 \cdot 10^{-11}$	2	$2,43 \cdot 10^{-08}$
0,1	500	0,5	$4,11 \cdot 10^{-03}$	2	$1,00 \cdot 10^{+01}$
0,1	500	0,5	$4,11 \cdot 10^{-04}$	2	$1,00 \cdot 10^{+00}$
0,1	500	0,5	$4,11 \cdot 10^{-06}$	2	$1,00 \cdot 10^{-02}$
0,1	500	0,5	$1,00 \cdot 10^{-11}$	2	$2,43 \cdot 10^{-08}$
1	90,9	0,1	$7,47 \cdot 10^{-04}$	11	$1,00 \cdot 10^{+01}$
1	90,9	0,1	$7,47 \cdot 10^{-06}$	11	$1,00 \cdot 10^{-01}$
1	90,9	0,1	$7,47 \cdot 10^{-08}$	11	$1,00 \cdot 10^{-03}$
1	90,9	0,1	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11	$1,34 \cdot 10^{-07}$
1	90,9	0,3	$7,47 \cdot 10^{-04}$	11	$1,00 \cdot 10^{+01}$
1	90,9	0,3	$7,47 \cdot 10^{-06}$	11	$1,00 \cdot 10^{-01}$
1	90,9	0,3	$7,47 \cdot 10^{-08}$	11	$1,00 \cdot 10^{-03}$
1	90,9	0,3	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11	$1,34 \cdot 10^{-07}$
1	90,9	0,5	$7,47 \cdot 10^{-04}$	11	$1,00 \cdot 10^{+01}$
1	90,9	0,5	$7,47 \cdot 10^{-06}$	11	$1,00 \cdot 10^{-01}$
1	90,9	0,5	$7,47 \cdot 10^{-08}$	11	$1,00 \cdot 10^{-03}$
1	90,9	0,5	$1,00 \cdot 10^{-11}$	11	$1,34 \cdot 10^{-07}$
10	9,90	0,1	$8,14 \cdot 10^{-05}$	101	$1,00 \cdot 10^{+01}$
10	9,90	0,1	$8,14 \cdot 10^{-07}$	101	$1,00 \cdot 10^{-01}$
10	9,90	0,1	$8,14 \cdot 10^{-09}$	101	$1,00 \cdot 10^{-03}$
10	9,90	0,1	$1,00 \cdot 10^{-11}$	101	$1,23 \cdot 10^{-06}$
10	9,90	0,3	$8,14 \cdot 10^{-05}$	101	$1,00 \cdot 10^{+01}$
10	9,90	0,3	$8,14 \cdot 10^{-07}$	101	$1,00 \cdot 10^{-01}$
10	9,90	0,3	$8,14 \cdot 10^{-09}$	101	$1,00 \cdot 10^{-03}$
10	9,90	0,3	$1,00 \cdot 10^{-11}$	101	$1,23 \cdot 10^{-06}$
10	9,90	0,5	$8,14 \cdot 10^{-05}$	101	$1,00 \cdot 10^{+01}$
10	9,90	0,5	$8,14 \cdot 10^{-07}$	101	$1,00 \cdot 10^{-01}$
10	9,90	0,5	$8,14 \cdot 10^{-09}$	101	$1,00 \cdot 10^{-03}$
10	9,90	0,5	$1,00 \cdot 10^{-11}$	101	$1,23 \cdot 10^{-06}$
100	0,999	0,1	$8,21 \cdot 10^{-06}$	1001	$1,00 \cdot 10^{+01}$
100	0,999	0,1	$8,21 \cdot 10^{-08}$	1001	$1,00 \cdot 10^{-01}$
100	0,999	0,1	$8,21 \cdot 10^{-10}$	1001	$1,00 \cdot 10^{-03}$
100	0,999	0,1	$1,00 \cdot 10^{-11}$	1001	$1,22 \cdot 10^{-05}$
100	0,999	0,3	$8,21 \cdot 10^{-06}$	1001	$1,00 \cdot 10^{+01}$
100	0,999	0,3	$8,21 \cdot 10^{-08}$	1001	$1,00 \cdot 10^{-01}$
100	0,999	0,3	$8,21 \cdot 10^{-10}$	1001	$1,00 \cdot 10^{-03}$
100	0,999	0,3	$1,00 \cdot 10^{-11}$	1001	$1,22 \cdot 10^{-05}$
100	0,999	0,5	$8,21 \cdot 10^{-06}$	1001	$1,00 \cdot 10^{+01}$
100	0,999	0,5	$8,21 \cdot 10^{-08}$	1001	$1,00 \cdot 10^{-01}$
100	0,999	0,5	$8,21 \cdot 10^{-10}$	1001	$1,00 \cdot 10^{-03}$
100	0,999	0,5	$1,00 \cdot 10^{-11}$	1001	$1,22 \cdot 10^{-05}$

Die initiale Konzentration in der flüssigen Phase wird mit c_0 bezeichnet, R ist der Retardationsfaktor, Da ist die Damköhlerzahl, f ist der Anteil Sorptionsplätze in der mobilen Region und ω ist der Austauschkoefizient.

Die Ergebnisse in Abb. 6.2 illustrieren den Einfluss der Parameter linearer Verteilungskoeffizient, Austauschparameter bzw. Damköhlerzahl und Anzahl der Sorptionsplätze

in der mobilen Region in übersichtlicher Weise. Beginnend mit der Abbildung links oben (K_D 0,1 L kg⁻¹; $f = 0,1$) ist in nahezu allen Fällen feststellbar, dass mit zunehmender Damköhlerzahl die Konzentration als Funktion der Zeit höhere Werte annimmt, da das Transportsystem näher am Gleichgewicht ist und der Austausch aus der immobilen Region einen relevanten Beitrag zur Stoffbilanz in der mobilen Region liefert. Da die Abreicherung des Stoffs durch Transport in der mobilen Region erfolgt, impliziert eine höhere Damköhlerzahl eine stärkere Nachlieferung des Stoffs aus der immobilen in die mobile Region. Umgekehrt nimmt die Konzentration in der mobilen Region deutlich schneller ab, wenn der Austausch zwischen den Regionen langsam ist, d. h. bei geringen Damköhlerzahlen. Im Rahmen einer Risikoanalyse erhält man aus diesem Grund eine konservative Aussage, wenn man Gleichgewicht zwischen den beiden Regionen annimmt, d. h. wenn man mit der CDE statt dem MIM rechnet. Dies wird zusätzlich daran deutlich, dass sich die Lösungen des MIM mit Damköhlerzahlen von 10 bereits an die Lösung der CDE annähern. In allen gezeigten Fällen liefern die Simulationen mit der Damköhlerzahl 0,001 identische Konzentrationsverläufe zu den Simulation mit den in Kapitel 5 für den Austauschkoefizienten ω ermittelten Werten. Offensichtlich sind die Transportsysteme für Werte von Da von 0,001 bereits soweit vom Gleichgewicht entfernt, dass eine weitere Reduktion von ω keinen Einfluss auf das Austragsverhalten hat (siehe hierzu auch die Werte für Da und ω in Tab. 6.3).

Der Einfluss des Anteils der Sorptionsplätze in der mobilen Region ist in Abb. 6.2 von links nach rechts erkennbar. Mit einer Erhöhung des Anteils f verschiebt sich die initial am Feststoff sorbierte Stoffmenge von der immobilen in die mobile Region. In der Abbildung wird deutlich, dass dies keinen Einfluss auf die initiale Konzentration hat, da zu Beginn Sorptionsgleichgewicht in beiden Regionen und Gleichgewicht zwischen den beiden Regionen angenommen wird. Als Resultat einer Erhöhung von f steigen die Konzentrationen im Verlauf der Auswaschung für gleiche K_D -Werte und Damköhlerzahlen an. Dies wird für den K_D -Wert von 0,1 L kg⁻¹ noch nicht deutlich, da in diesem Fall nur sehr schwache Sorption stattfindet, für K_D -Werte größer 1,0 L kg⁻¹ ist der Einfluss jedoch deutlich zu erkennen. Aus Sicht der Risikoanalyse ist die konservative Beurteilung durch die Annahme eines möglichst hohen Anteils von Sorptionsplätzen in der mobilen Region gegeben, da dies die ausgetragene Konzentration erhöht.

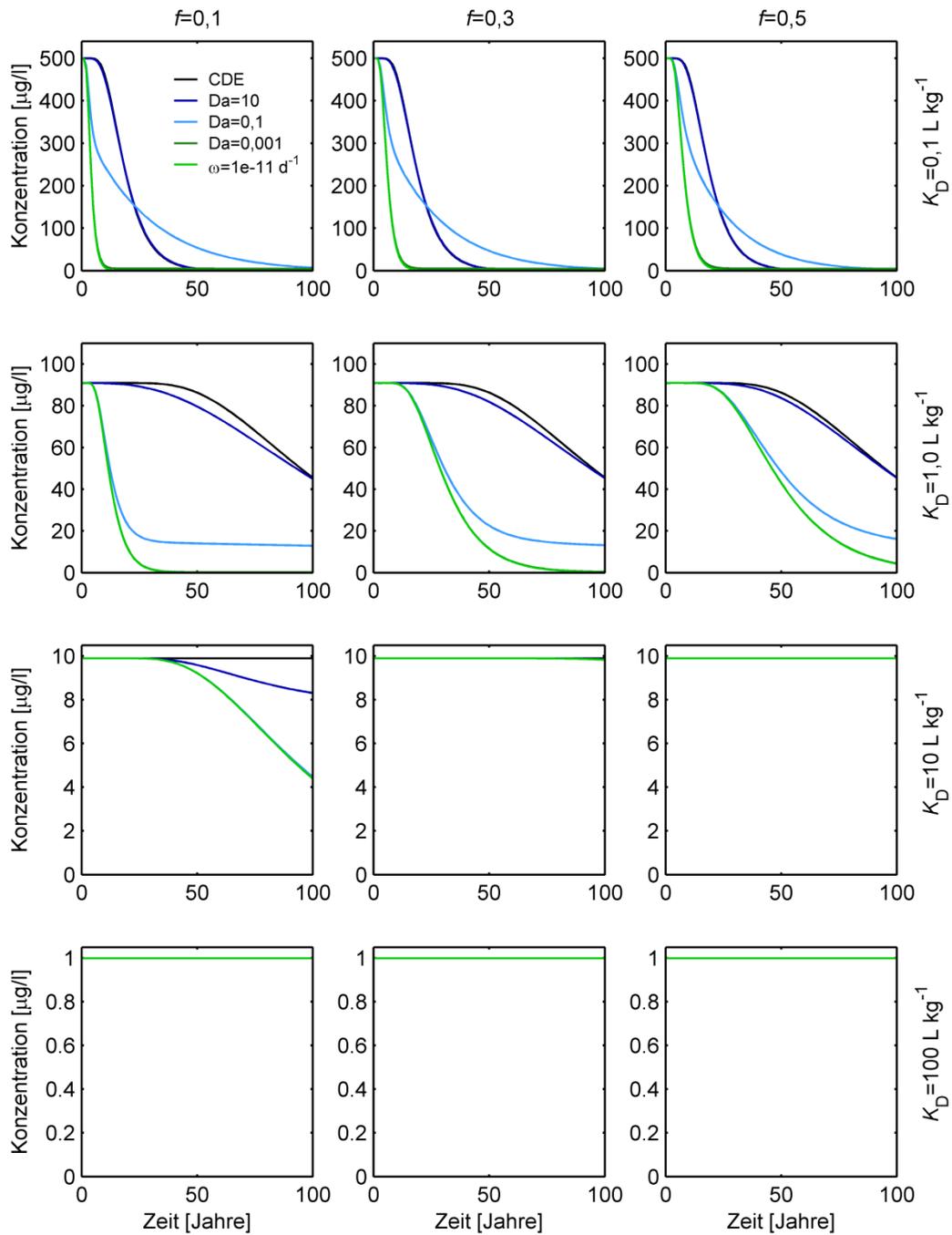


Abb. 6.2 Szenarien des Radionuklidaustrags aus einer 10 m hohen Schüttung für verschiedene Kombinationen von Transportparametern

Der Verteilungskoeffizient nimmt von oben nach unten zu, der Anteil der Sorptionsplätze in der mobilen Region von links nach rechts. Die zugrundeliegenden Größen sind in Tab. 6.2 und Tab. 6.3 zusammengefasst; zeitliche Verläufe der fließgemittelten Konzentration am unteren Rand der Schüttung.

Der Einfluss des K_D -Werts ist in Abb. 6.2. von oben nach unten ablesbar. Mit zunehmendem Wert des K_D -Werts nimmt der Zeitraum, über den die Konzentration konstant ist, zu und die initiale Konzentration in Übereinstimmung mit Gl. (3.28) ab. Abb. 6.2 verdeutlicht außerdem, dass der Effekt der Damköhlerzahl auf die Konzentration am unteren Ende der Schüttung für den K_D -Wert von 10 L kg^{-1} bereits nahezu verschwindet, wenn man von dem Fall mit $f = 0,1$ absieht, d. h. den Fall mit dem geringsten Anteil Sorptionsplätzen in der mobilen Region. Für K_D -Werte von 10 und 100 L kg^{-1} ist die Sorption bereits so ausgeprägt, dass der Großteil der Stoffmenge an der Festphase vorliegt und entsprechend verzögert aus der mobilen Region austritt. Die Nachlieferung aus der immobilen Region spielt hier in den ersten 100 a fast keine Rolle, da die Konzentration in der flüssigen Phase ohnehin mit der Zeit nahezu konstant ist. Für diese Fälle lässt sich des Weiteren feststellen, dass die Sensitivität des MIM gegenüber den Parametern f und ω verschwindet, da die untersuchte Matrix als konstante Quelle fungiert. Für K_D -Wert größer als 10 L kg^{-1} ist somit auch für den Fall physikalischen Ungleichgewichts für mindestens 100 a von einer konstanten Quelle auszugehen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für konservative Risikoabschätzungen grundsätzlich der CDE der Vorzug gegenüber dem MIM gegeben werden sollte. Der Vorteil der CDE ist zusätzlich, dass die Parameter f und ω nicht bestimmt werden müssen, was die Komplexität von notwendigen Untersuchungen erleichtert. Grundbedingung für experimentelle Testverfahren ist jedoch, dass diese auch in begrenzter zeitlicher Versuchsdauer Gleichgewichtszustände auch tatsächlich erzielen. Bezüglich der K_D -Werte lässt sich feststellen, dass bereits für K_D -Wert von 10 L kg^{-1} von konstanten Quellen über die ersten 100 a ausgegangen werden kann. Für solche Materialien steht somit die Bestimmung der initialen Konzentration im Vordergrund des Grundwasserschutzes. Nur für kleinere Verteilungskoeffizienten kann von einer Abnahme der Konzentration in den ersten 100 a ausgegangen werden und es sollte zusätzlich eine Untersuchung der mobilisierbaren Vorräte erfolgen.

Sämtliche hier getroffene Aussagen treffen auch für andere ratenlimitierte Prozesse zu, die im Stofftransport potenziell eine Rolle spielen, wie insbesondere die kinetische Desorption. Auch in diesem Fall erhält man eine konservative Risikobeurteilung, wenn man in den Modellrechnungen Desorptionsgleichgewicht annimmt. Grundlegend anders verhalten sich die Dinge lediglich, wenn man nicht die Desorption von einem kontaminierten Material untersucht, sondern die Sorption an einem unbelasteten Unterboden. In diesem Fall liefert die Annahme von Gleichgewicht (keine kinetische Sorption,

kein präferenzierter Fluss) grundsätzlich optimistische Resultate und die konservative Risikoabschätzung wird sich einer repräsentativen Parametrisierung der Kinetik widmen. Der *worst case* ist in diesem Fall ein Stofftransport fern vom Gleichgewicht (sehr geringe Damköhlerzahl), der dazu führt, dass der schnelle Stofftransport dominiert.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zielsetzung und durchgeführte Arbeiten

Ziel der Arbeiten war die experimentelle und modelltheoretische Untersuchung der Auslaugung von Uran, Thorium, Iod und Radium aus Bauschutt, der beim Rückbau von Kernkraftwerken anfällt und auf Oberflächendeponien dem natürlichen Wettergeschehen ausgesetzt ist. Durch experimentelle Untersuchungen an Bauschuttproben vorgegebener Zusammensetzung, Kontamination und Korngröße sollte das Auslaugverhalten unter realistischen meteorologischen Bedingungen (Regenmenge und -häufigkeit) ermittelt und mit Ergebnissen von Modellrechnungen verglichen werden. Zusätzlich sollten K_D -Werte der o. g. Nuklide am Bauschutt bestimmt und mit Literaturdaten für Baustoffe und Böden verglichen werden.

Zum Erreichen der oben genannten Ziele wurden folgende Einzelziele verfolgt.

- Eine Literaturrecherche sollte zur Ermittlung des Wissensstandes zu den K_D -Werten der genannten Radionuklide an Baustoffen und Böden führen.
- Mittels experimenteller Arbeiten sollten
 - a) K_D -Werte der Radionuklide an den Baustoffen Schwerbeton, Normalbeton und Mörtel ermittelt und mit Literaturdaten verglichen werden,
 - b) das Austragverhalten der Radionuklide aus den drei Materialien in repräsentativen Perkolationsversuchen bestimmt werden und
 - c) das Freisetzungverhalten der Radionuklide unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt werden.
- Es sollten Modelle entwickelt werden, welche die Migration von Radionukliden aus Bauschutt beschreiben. Modelliert werden sollte der gesättigte und ungesättigte Fluss im Porenraum einer Bauschutthalde.

7.2 Durchführung

Für die experimentellen Arbeiten wurden drei Arten von zementhaltigen Baustoffen, Schwerbeton, Normalbeton und Mörtel, hergestellt und mit Uran, Thorium, Iod und Radium kontaminiert. Die Kontamination erfolgte bei einem Teil der Proben oberflächlich

und bei einem anderen Teil homogen in der Matrix. Die Baumaterialien wurden nach dem Aushärten zerkleinert. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer Rezeptur und der Korngrößen so hergestellt, dass sie für den auf Oberflächendeponien abgelagerten Bauschutt aus dem Rückbau kerntechnischer Anlagen möglichst repräsentativ waren. Die Radionuklidkonzentrationen in der Kontaminationslösung wurden so gewählt, dass Freigrenzen der StrlSchV erreicht aber nicht überschritten wurden.

Mit oberflächlich und homogen kontaminierten Proben der drei Materialien wurden mit den Korngrößen < 20 und < 45 mm Perkolationsversuche an mittelgroßen Laborlysimetern mit 200 Liter Fassungsvermögen durchgeführt. Die Korngrößen für die Perkolationsversuche wurden so gewählt, dass sie denen auf einer Deponie möglichst nahe kamen, andererseits aber nicht größer waren als diejenigen, die eine belastbare Modellierung der ungesättigten hydraulischen Prozesse noch ermöglichen. Die Beregnung des Bauschutts in den Fässern erfolgte mit künstlichem Regenwasser. Die Bewässerung wurde so durchgeführt, dass sie das Niederschlagsregime in Norddeutschland simulierte. In zwei Fässer wurden die bodenhydraulischen Zustandsgrößen Matrixpotenzial und Wassergehalt mittels Tensiometern und TDR-Sonden während der Perkolationsversuche gemessen, um ein Verständnis des ungesättigten Wasserflusses in den Versuchssystemen zu gewinnen. Die Konzentrationen der Radionuklide in den Perkolatfraktionen wurden gemessen.

Unabhängig davon wurden mit den drei Baustoffen Schüttelversuche durchgeführt und K_D -Werte unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelt. Die experimentell bestimmten K_D -Werte aus Schüttel- und Perkolationsversuchen wurden mit den Literaturdaten verglichen. Weitere Experimente wurden durchgeführt, um das Auslagverhalten von matrixkontaminiertem Schwerbeton unter Gleichgewichtsbedingungen zu ermitteln. Hierzu wurden Batchversuche durchgeführt, bei denen das Feststoff-Lösungsverhältnis variiert wurde und die in die Lösung freigesetzten Hauptelemente und Radionuklide gemessen wurden.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden unterschiedliche Modellierungen des variabel gesättigten Wasserflusses und Stofftransports sowie der Stofffreisetzung durchgeführt. Die Arbeiten umfassten

- Modellierungen zur Auslegung der Perkolationsversuche
- Modellierungen zum Wasserfluss in den Versuchssystemen und Identifikation effektiver hydraulischer Eigenschaften

- Modellierung des Durchbruchs eines nichtreaktiven Tracers zur Charakterisierung des Stofftransportregimes
- Modellierung des Radionuklidaustrags und Identifikation linearer Verteilungskoeffizienten für die Perkulationsversuche
- Modellierung von Szenarien des Radionuklidaustrags auf der Deponieskala unter stationärem Wasserfluss und unter Berücksichtigung ratenlimitierter Transferprozesse zwischen einer mobilen und immobilen Region.
- geochemische Gleichgewichtsmodellierung der Baustoffauslaugung.

Die Modellrechnungen zu den ersten vier Punkten wurden mit dem bodenhydrologischen Simulationswerkzeug Hydrus-1D durchgeführt. Die Szenarien wurden mit der Modellkomponente CXTFIT des Programmpakets STANMOD simuliert. Die Gleichgewichtsmodellierung erfolgte mit der hydrogeochemischen Software PHREEQC unter Nutzung einer für die relevanten chemischen Prozesse geeigneten thermodynamischen Datenbasis.

7.3 Ergebnisse

Eine ausführliche Literaturstudie über die baustoff- und bodenspezifischen Sorptionsparameter für die Radionuklide Uran, Thorium, Jod und Radium wurde angefertigt. Im Bericht werden neben den K_D -Werten der o. g. Nuklide für Baustoffe und Böden auch Informationen über das Sorptionsverhalten, der bei der Freisetzung von Bauschutt aus kerntechnischen Anlagen möglicherweise eine Rolle spielenden Elemente Cäsium, Nickel, Kobalt, Eisen, Americium und Plutonium aufgeführt. Dafür wurden ca. 800 Literaturstellen gesichtet und 168 relevante Veröffentlichungen ausgewertet. Die Literaturstudie ist diesem Bericht als Anhang 1 beigelegt.

Das hydraulische Verhalten der Versuchssysteme konnte mit sehr guter Übereinstimmung zu den Messdaten modelltechnisch abgebildet werden. Hierzu wurde der ungesättigte Wasserfluss mit der Richardsgleichung simuliert und effektive bodenhydraulische Funktionen für alle Fässer durch inverse Modellierung identifiziert. Durch den relativ begrenzten Bereich des Bodenwasserpotentials, der durch die Experimente abgedeckt ist, können die bestimmten hydraulischen Eigenschaften jedoch nicht notwendigerweise auf den Bereich nahe Wassersättigung und den mittleren bis trockenen Potenzialbereich extrapoliert werden, ohne systematische Fehler zu verursachen.

Die Tracerdurchbrüche zeigten einen Stofftransport entlang präferenzierter Fließwege an und wurden mit einem Zwei-Regionen-Modell für den Stofftransport erfolgreich modelliert. Zur Identifikation der Modellparameter mobiler Wassergehalt, Abstandgeschwindigkeit, Dispersionslänge und Austauschkoefizient zwischen der mobilen und immobilen Region wurden inverse Modellierungen mit dem Programmpaket Hydrus-1D durchgeführt, bei denen sowohl die Konvektions-Dispersionsgleichung (CDE, Ein-Regionen-Modell) als auch das Mobil-Immobil Modell (MIM, dual porosity) zum Einsatz kamen. Die Ergebnisse zeigen, dass lediglich Anteile zwischen 15 und 33 % des Wassers in den Versuchssystemen als mobil zu charakterisieren sind und direkt am Stofftransport teilnehmen. Aus den Tracerdurchbrüchen konnte nicht auf einen Austausch zwischen der mobilen und immobilen Region geschlossen werden, da die geschätzten Werte des Austauschkoefizienten unter den experimentellen Bedingungen für alle Fässer nahe Null waren. Dieses Ergebnis auf eine Feldsituation zu übertragen, birgt jedoch, wie im Kapitel über die Szenarien demonstriert, das Risiko einer Unterschätzung langfristiger Stofffrachten. Die Dispersionslängen lagen sämtlich im erwarteten Bereich zwischen 1 cm und 15 cm. Sie streuten zwar relativ stark zwischen den Fässern, lagen jedoch in den Fässern mit der Körnung < 45 mm systematisch höher als in den Fässern mit der Körnung < 20 mm.

Die gemessenen Perkolatkonzentrationen der Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³² und Iod¹²⁷ zeigten unterschiedliche zeitliche Muster. Die Konzentrationen für Uran²³⁸ und Iod¹²⁷ fallen in allen Fällen mit der Zeit ab, wohingegen die Thoriumkonzentrationen zeitlich keinen abfallenden Trend zeigten, jedoch erhebliche Fluktuationen aufwiesen. Mit den aus den Tracerdurchbrüchen gewonnenen Parametern wurden inverse Simulationen des Austrags der Radionuklide Uran²³⁸, Thorium²³² und Iod¹²⁷ durchgeführt, um effektive K_D -Werte aus den Perkolationsversuchen zu bestimmen. Auch diese Simulationen wurden mit dem Programmpaket Hydrus-1D unter Nutzung des MIM durchgeführt. Das simulierte Niveau der Perkolatkonzentrationen stimmte grundsätzlich gut mit den Messungen überein, die zeitliche Dynamik der Konzentrationen konnte leider nicht in allen Fällen zufriedenstellend beschrieben werden. Die bestimmten K_D -Werte lagen für Uran²³⁸ und Thorium²³² sämtlich über 30 L kg⁻¹. Der initiale Abfall der Urankonzentration in den Perkolaten konnte nicht mit dem Stofftransportmodell beschrieben werden, da dieses für Uran²³⁸ und Thorium²³² in allen Fällen zeitlich konstante Konzentrationen vorhersagt. Unsere Hypothese ist, dass die initial hohen Konzentrationen entweder durch partikelgebundenen Transport oder durch Komplexierung mit anderen Spezies hervorgerufen wurden. Einzig für das Iod konnten die Abfälle der Konzentration

on zu Beginn der Perkolation mit dem Modell beschrieben werden, da die K_D -Werte nahe eins lagen. Um zu einer konservativen Risikoabschätzung zu gelangen, wurden zusätzlich nach einem vereinfachten Berechnungsverfahren K_D -Werte für das erste ausgetragene Porenvolumen (bezogen auf die mobile Region) berechnet. In den Fällen, wo die Konzentration im ersten Porenvolumen am höchsten war, führte dies zu verringerten K_D -Werten, die in konservative Risikoabschätzungen verwendet werden können, um initiale Konzentrationen unterhalb einer Bauschuttdeponie vorhersagen zu können.

Ein ausführlicher Vergleich der aus Batch- und Perkulationsversuchen bestimmtem K_D -Werten mit K_D -Werten aus der Literatur für Baustoffe und Böden wurde angestellt. Die Problematik der Bestimmung belastbarer K_D -Werte für zementhaltige Baustoffe wurde diskutiert. Als Fazit ergibt sich, dass die aus Perkulationsversuchen abgeleiteten Verteilungskoeffizienten das Verhalten der Radionuklide auf einer Bauschuttthalde am besten beschreiben.

Die Szenariorechnungen auf der Deponieskala belegen, dass in konservativen Risikoanalysen an Stelle des Zwei-Regionen-Modells besser die CDE anzuwenden ist, da in diesem Fall der gesamte Schadstoffvorrat als verfügbar und am Austragsgeschehen beteiligt angesehen wird. In allen Fällen sagte das MIM geringere oder identische Konzentrationen voraus als das auf der CDE basierende Vergleichsszenario. Für K_D -Werte größer als 10 L kg^{-1} muss für die ersten 100 a nach Ausbringung des Bauschutts immer von einer zeitlich konstanten Quelle ausgegangen werden. Aus diesem Grund steht für die Radionuklide Uran²³⁸ und Thorium²³² nicht die Bestimmung eines zeitlichen Verlaufs in Form einer Abklingfunktion für die Quellstärke oder die Bestimmung eines mobilisierbaren Vorrats zur Bestimmung langfristig auftretender Frachten im Vordergrund von Risikoanalysen, sondern ausschließlich die Bestimmung der sich initial in der flüssigen Phase am unteren Rand der Deponie einstellenden Konzentration. Bezogen auf die in diesem Vorhaben durchgeführten Arbeiten sollte das Hauptaugenmerk zukünftiger Untersuchungen daher einer besseren statistischen Absicherung dieser initial zu erwartenden Konzentration gelten, wobei zu berücksichtigen ist, dass die bisherigen Versuche unter relativ hohen Perkulationsgeschwindigkeiten und entsprechend geringen Aufenthaltszeiten durchgeführt wurden und daher nicht als konservativ anzusehen sind.

Mit der geochemischen Software PHREEQC wurden die Versuche zur Radionuklidmobilisierung unter Gleichgewichtsbedingungen bei unterschiedlichen Feststoff/Lösungs-

verhältnissen simuliert und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Ziel dieser Arbeiten war, zu überprüfen, wie gut das Auslaugverhalten von Hauptelementen und Radionukliden mittels geochemischer Modellierung beschreibbar und damit prognostizierbar ist. Die in der Modellierung verwendete thermodynamische Datenbasis, einschließlich der betrachteten Festphasen (CSH-Phasen) ist in der Lage, die komplexen chemischen Abläufe zufriedenstellend zu beschreiben. Es ist zu erwarten, dass die erzielte Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Batchversuche und der Modellierung durch weiterführende Arbeiten an der thermodynamischen Datenbasis noch verbessert werden kann. Die vorliegenden Ergebnisse sprechen dafür, dass die chemischen Prozesse bei der Auflösung von Bauschutt relativ gut verstanden sind.

Alle für die Nachvollziehbarkeit der verschiedenen Modellierungen erforderlichen Detailinformationen sind in der beiliegenden CD verfügbar (s. Anhang).

7.4 Fazit und Ausblick

Die in diesem Projekt durchgeführten Perkolationsexperimente an Laborlysimetern mit 200 L Fassungsvermögen haben zu einem einzigartigen Datensatz der Auslaugung von Radionukliden aus belastetem Bauschutt geführt. Es hat sich gezeigt, dass die in den Perkolaten auftretenden Konzentrationen aus den bekannten Vorräten und Verteilungskoeffizienten aus der Literatur nicht vorhergesagt werden konnten. Zur besseren Absicherung der Ergebnisse und zur Vervollständigung der Risikoanalysen sollten die Experimente jedoch in Zukunft unter deutlich geänderten Randbedingungen fortgeführt und durch geeignete vereinfachte Laborexperimente ergänzt werden, um mögliche Maximalkonzentrationen im Perkolat statistisch besser abzusichern. Dafür wurde dem BfS ein Vorschlag unterbreitet.

Die Untersuchungen des physikalischen Transportregimes in den Bauschutfässern ergab (1) relativ starke, am Anfang teilweise fast erratische Schwankungen der Nuklidausträge, und (2) einen erheblichen Anteil von präferentiell Wasserfluss als Ausdruck eines physikalischen Ungleichgewichts [SIM 08]. Starke Konzentrationsschwankungen am Anfang von Austragsreihen sind für Säulenversuche nicht ungewöhnlich. Je nach Aussagezweck der Versuche können sie ignoriert oder in eine Gesamtbetrachtung eingebunden werden. Die mit physikalischem Ungleichgewicht einhergehende Austragsdynamik von Tracern und Radionukliden ist gegenüber dem üblicherweise angenommenen Gleichgewichtsansatz (alles Wasser ist mobil) stark verändert. Die Ab-

reicherung von Radionukliden erfolgt im Vergleich zum Gleichgewichtsansatz („ K_D -Konzept“) in den mobilen Bereichen schneller, in den immobilen Bereichen stark verzögert. In jedem Fall ist es ratsam, die nun etwas gleichmäßigeren Konzentrationen der Radionuklidausträge über einen längeren Zeitraum mit zeitlich verlängerten Probeintervallen weiter zu verfolgen. Aufgrund der bedeutsamen Folgen des physikalischen Ungleichgewichts für die gesamte Abreicherungs- und Austragsdynamik erscheint es ratsam, einen Tracerversuch zunächst unter vergleichbaren Bedingungen wie in der ersten Projektphase zu wiederholen („Validierung“ der Messung unter vergleichbaren Randbedingungen). Zusätzlich sollte die Beregnung der Fässer umgestellt werden, um deutlich reduzierte Perkulationsraten in den Materialien zu erzeugen und die in der immobilen Region gespeicherten Radionuklide für den Stoffaustrag zu aktivieren. Wie in dem Kapitel über die Austragsszenarien dargelegt, sorgen geringere Perkulationsraten dafür, dass das Stofftransportsystem sich in Richtung Gleichgewicht verschiebt (höhere Damköhlerzahl). Dies hat zur Folge, dass höhere Konzentrationen im Perkolat zu erwarten sind. Zusätzlich ist zu vermuten, dass sich das Verhältnis aus mobilem zu immobilem Wasser in Richtung höherer Anteile mobilen Wassers verschiebt, wenn die Beregnungsrate verringert wird. Begleitet werden sollten solche Versuche unter geänderten Randbedingungen durch weitere Tracereexperimente, die zur Identifikation des Stofftransportregimes zwingend notwendig sind. Die Begründung für solche Experimente liegt auch darin, dass bei einem Einbau des Schuttmaterials unter einem pflanzentragenden Oberboden unter natürlichen Bedingungen der Großteil des Niederschlags über Verdunstung abgeführt wird und der Oberboden kurzfristige Schwankungen in den Niederschlagsraten durch seine Bodenwasserkapazität wirksam glättet.

Literatur

- [AGG 00] Aggarwal, S., Angus, M.J., Ketchen, J. (2000): Sorption of Radionuclides onto Specific Mineral Phases Present in Repository Cements, Report AEA Technology NSS/R312, 1-64
- [AKÇ 96] Akçay, H., Kilinc, S., Karapire, C. (1996): A comparative study on the sorption and desorption of Hg, Th and U on clay, J. Radioanal. Nucl. Chem. (214,1), 51-66
- [ALB 93] Albinsson, K., Andersson, K., Börjesson, S., Allard, B. (1993). Diffusion of radionuclides in Concrete/ bentonite systems. KBS Report 93-29, SKBF/KBS, Stockholm, Sweden
- [ALL 83] Allard et al. (1983): Literaturangabe im Literaturverzeichnis des Anhang 1
- [ALL 84] Allard, K., Elisassen, L., Höglund, S. und Andersson, K. (1984). Sorption of Cs, I and actinides in Concrete. SKB Technical Report 84-15, SKB, Stockholm, Schweden
- [ALL 85] Allard, B., (1985). Radionuclide Sorption on Concrete. Nagra Technical Report NTB 85-21, Nagra, Wettingen, Switzerland
- [AND 83] Andersson, K., Torstenfelt, B., Allard, B. (1983): Sorption and diffusion studies of Cs and I in Concrete. KBS Report 83-13, SKBF/KBS, Stockholm, Sweden
- [ASS 94] Assemi, S., Erten, H. N. (1994): Sorption of Radioiodine on Organic Rich Soil, Clay Minerals and Alumina, J. Radioanal. Nucl. Chem. 178(1), 193-204
- [ATA 99] Atanassova, I. (1999): Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. – Water, Air and Soil Pollution, 113 (1-4), 115-125

- [ATK 91] Atkins, M.; Glasser, F.P.; Kindness, A.; Macphee, D.E. (1991): Solubility data for cement hydrate phases (25 °C), DOE report No. DoE/HMIP/RR/91/032, University of Aberdeen, zitiert in [ATK 92]
- [ATK 92] Atkins, M., Bennet, D.G., Dawes, A.C., Glasser, F.P., Kindness, A., Read, D., A. (1992): Thermodynamic model for blended cements, *Cement and Concrete Research* 22, 497-502
- [BAH 87] Bahr, J. M., and J. Rubin (1987): Direct Comparison of Kinetic and Local Equilibrium Formulations for Solute Transport Affected by Surface Reactions, *Water Resources Research*. 23:438-452
- [BAK 94] Baker, S., McCrohon, R., Oliver, P., Pilkington, N.J. (1994): The Sorption of Niobium, Tin and Chlorine onto Nirex Reference Vault Backfill. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 333, 719-724
- [BAN 93] Bansal, O.P. (1993): Sorption and Desorption of Cobalt by Soils and Soil Components. – *Journal of the Indian Chemical Society*, 70 (3), 215-218
- [BAY 89] Bayliss, S., Ewart, F.T., Howse, R.M., Lane, S.A., Pilkington, N.J., Smith-Briggs, J.L., Williams, S.J. (1989): The Solubility and Sorption of Radium and Tin in a Cementitious Near-Field Environment. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 127, 879-885
- [BEC 04] Bechtel Saic Company LLC (2004): Qualification of Thermodynamic Data for Geochemical Modeling of Mineral-Water Interactions in Dilute Systems, DOC.20041129.006, ANL-WIS-GS-000003, Rev. 00 prepared for DOE, Las Vegas
- [BER 90] Berner, U. (1990): A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, *PSI Bericht Nr. 62*, Paul Scherrer Institut, Villigen, CH
- [BfS 07] Leistungsbeschreibung StSch 4571, Stand 06.11.2007: Untersuchungen zur Auslaugbarkeit langlebiger Radionuklide aus Bauschutt, Salzgitter, 7 S.

- [BRA 98] Bradbury, M. H., Van Loon, L. R. (1998): Cementitious Near-Field Sorption Data Bases for Performance Assessment of a L/ILW Repository in a Palfris Marl Host Rock. CEM-94: Update I, June 1997, PSI Bericht 98-01, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland
- [BRO 90] Brownsword, M., Buchan, A.B., Ewart, F.T., Mccrohon, R., Ormerod, G.J., Smith- Briggs, J.L., Thomson, H.P. (1990): The Solubility and Sorption of Uranium (VI) in a Cementitious Repository. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 176, 577-582
- [CHO 05] Choi, J., Park, J. (2005): Competitive adsorption of heavy metals and Uranium on soil constituents and micro organism, *Geosciences Journal* 9 (1), 53-61
- [CRA 03] Crancon, P., van der Lee, J. (2003): Speciation and mobility of uranium (VI) in humic-containing soils. – *Radiochim. Acta*, 91 (11), pp 673-679
- [DAM 04] van Dam, J. C., de Rooij, G. H., Heinen, M. und Stagnitti, F. (2004): Concepts and dimensionality in modeling unsaturated water flow and solute transport. In: Feddes, R. A., de Rooij, G. H. und van Dam, J. C.: *Unsaturated Zone Modeling*, Wageningen UR Frontis Series, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, p. 1-36
- [DEV S4] DEV – S4, Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser- und Schlammuntersuchung (1984): Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)
- [DUA 92] Duan, Q., Sorooshian, S., und Gupta, V. (1992): Effective and efficient global optimization for conceptual rainfall-runoff models, *Water Resources Research* 28:1015-1031
- [DUR 05] Durner, W. und Lipsius, K. (2005): Determining Soil Hydraulic Properties. In: Anderson, M. G. and McDonnell, J. J.: *Encyclopedia of Hydrological Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd. Seite 1021-1144

- [DUR 08] Durner, W., Jansen, U. und Iden, S. C. (2008): Effective hydraulic properties of layered soils at the lysimeter scale determined by inverse modeling, *European Journal of Soil Science* 59:114-124
- [EPA 99] U.S. Environmental Protection Agency, EPA (1999): Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values, Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium, and Uranium. United States Environmental Protection Agency (EPA) EPA, 402-R-99-004B, 1-341
- [EPA 04] U.S. Environmental Protection Agency, EPA (2004): Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values, Volume III: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium. United States Environmental Protection Agency (EPA). EPA, 402-R-04-002C, 1-134
- [ESC 98] Echeverría, J.C., Morera, M.T., Mazkiarán, C., Garrido, J.J. (1998): Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. – *Environmental Pollution*, 101 (2), 275-284
- [FOR 73] Fordham, A. W. (1973): Sorption and precipitation of iron on kaolinite. IV. Further characteristics of sorption from 0.15M solutions. *Austr. J. Soil Res.* 11 (2), 185-95
- [FRI 78] Fried, S., Friedman, A. M., Cohen, D., Hines, J. J., Strickert, R. G. (1978): The migration of long-lived radioactive processing wastes in selected rocks. Annual report to the office of waste handling project AN0115A FY 1977
- [GEN 76] van Genuchten, M. T. und Wierenga, P. J. (1976): Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal* 40:473-480
- [GEN 84] van Genuchten, M. T. und Parker, J. C. (1984): Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Science Society of America Journal* 48:703-708

- [GEN 89] van Genuchten, M. T. und Wagenet, R. J. (1989): Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions, *Soil Science Society of America Journal* 53:1303-1310.
- [GER 93] Gerke, H. H. und van Genuchten, M. T. (1993): A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media, *Water Resources Research* 29:305-319
- [GIB 80] Giblin, A. M. (1980): The role of clay adsorption in genesis of uranium ores. Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Canberra (Australia); Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Canberra (Australia); IAEA, Vienna (Austria); Proceedings series; International uranium symposium on the Pine Creek Geosyncline; Sydney, Australia; 4 - 8 Jun 1979; p. 521-529.
- [GLA 88] Glasser, F.P., Macphee, D.E., Lachowski, E.E. (1988): Modelling approach to the prediction of equilibrium phase distribution in slag-cement blends and their solubility properties, *Materials Research Society Symposium Proceeding* 112, 3-12
- [GRA 09] Grathwohl, P. und Susset, B. (2009): Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and Data, *Waste Management* 29:2681-2688
- [HAG 09] Hagemann, S., Xie, M., Herbert, H.-J. (2009): Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch saline Lösungen, GRS-Bericht, GRS-A-3458 für das BfS, PSP-Element 9M 212 100 51, 145 S., Braunschweig
- [HAN 06] Hansen, N. (2006): The CMA evolution strategy: a comparing review. In: Lozano, J. A., Larranga, P., Inza, I. und Bengoetxea E.: *Towards a new evolutionary computation, Advances on estimation of distribution algorithms*, Springer, p. 75-102

- [HER 00] Herbert, H.-J. (2000): Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen mineralischer Rohstoffe – Geol Jb. Reihe D, Heft SD, 191 S. mit Anhängen
- [HIE 84] Hietanen, R., Kämäräinen, E.-L., Alaluusua, M. (1984): Sorption of Caesium, Strontium, Iodine, Nickel and Carbon in Concrete, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Report YJT 84-04, Helsinki, Finland, 1-25
- [HIL 96] Hillel, D. (1996): Environmental Soil Physics, Fundamentals, Applications, and Environmental Considerations, 2. Auflage. Academic Press
- [HOL 92] Holland, T.R., Lee, D.J. (1992): Radionuclide getters in Cement. Cem. Concr. Res. 22, 247-258
- [HÖG 85] Höglund, S., Eliasson, L., Allard, B. Andersson, K. & Torstenfelt, B. (1985): Sorption of some Fission Products and Actinides in Concrete Systems. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 50, 683-690
- [HUM 02] Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. (2002): NAGRA / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, NAGRA, Technical Report (02-16)
- [IDE 08] Iden, S. C., Delay, M., Frimmel, F. H. and Durner, W. (2008): Assessing Contaminant Mobilization from Waste Materials: Application of Bayesian Parameter Estimation to Batch Extraction Tests at Varying Liquid-to-Solid Ratios, Environmental Science Technology 42:3717-3723, DOI: 3710.1021/es702171z
- [IDE 08a] Iden, S. C. und Durner, W. (2008): Multiple batch extraction test to estimate contaminant release parameters using a Bayesian approach, Journal of Contaminant Hydrology 95:168-182
- [JUR 04] Jury, W. A. und Horton, R. (2004): Soil Physics, 6. Auflage, John Wiley & Sons, New York

- [KAP 01] Kaplan, D. I., Serkiz, S. M. (2001): Quantification of thorium and uranium sorption to contaminated sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248(3), 529-535
- [KAP 05] Kaplan, D.I. (2005): Recommended Distribution Coefficients, Kd Values, for Special Analysis Risk Calculations Related to Waste Disposal and Tank Closure on the Savannah River Site (U), Westinghouse, WSRC-TR-2005-00229; Rev.0; 7
- [KUT 94] Kutilek, M. und Nielsen, D. (1994): *Soil Hydrology*, Catena Verlag, Cremlingen-Destedt, Germany
- [LEG 92] Legoux, Y, Blain, G., Guillaumont, R., Ouzounian, G., Brillard, L., Hussonnois, M. (1992): Kd Measurements of Activation, Fission and Heavy Elements in Water/Solid Phase Systems. *Radiochim. Acta* 58/59, 211-218
- [MAR 05] Mariner, P. (2005), In-drift precipitates/salt model, Report ANL-EBS-MD-000045 REV 02, Bechtel SAIC Company, Las Vegas, Nevada, prepared for: U.S. Department of Energy, Office of Civilian Radioactive Waste Management, Office of Repository Development
- [MAR 63] Marquardt, D. W. (1963): An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters, *SIAM J.Appl. Math.*, 11, 431-441
- [MET 03] Meyer Th., Herbert, H.-J, Schmidt-Döhl, F. (2003): Endlager Morsleben – Korrosion von Salzbeton durch salinaren Lösungen, GRS-Bericht GRS-A-3170 für das BfS, PSP-Element 9M 212 200 11/12, 210 S.
- [MIL 61] Millington, R. J. und Quirk, J. M. (1961): Permeability of porous solids, *Transactions Faraday Society*, 57, 1200-1207
- [MIN 04] Mincher, B.J., Fox, R.V., Riddle, C.L., Cooper, D.C., Groenewold, G.S. (2004): Strontium and cesium sorption to snake river plain, Idaho soil. – *Radiochimica Acta*, 92 (1), pp 55-61

- [MOO 10] Moog, H. C. et al. (2010): Verbundvorhaben THEREDA: Entwicklung einer thermodynamischen Referenzdatenbasis, Abschlussbericht des BMBF-Vorhabens 02 C 1426, im Druck
- [MOR 87] Morgan, R.D., Pryke, D.C., Rees, J.H. (1987): Data for the sorption of actinides on candidate Materials for use in repositories. AERE R12369 ILWRP/86/P11, DOE/RW 87-046, AERE Harwell, UK
- [MUA 76] Mualem, Y. (1976): A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resources Research* 12:513-521
- [NEL 65] Nelder, J. A. und Mead, R. (1965): A Simplex method for function minimization, *Computer Journal* 7:308-313
- [NKE 84] Nkedi-Kizza, P., Biggar, J. W., Selim, H. M., van Genuchten, M. T., Wierenga, P. J., Davidson, J. M. und Nielsen, D. R. (1984): On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol, *Water Resources Research* 20:1123-1130
- [NOS 01] Noshita, K., Nishi, T., Yoshida, T., Fujihara, H., Saito, N., Tanaka, S. (2001): Categorization of Cement Hydrates by Radionuclide Sorption Mechanism *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663, 115-121
- [OEC 05] OECD Nuclear Energy Agency (ed.) (2005): *Chemical Thermodynamics Vol. 9, Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands*, Elsevier, Amsterdam
- [PAR 84] Parker, J. C. und van Genuchten, M. T. (1984). Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport, *Water Resources Research* 20:866-872
- [PLA 06] Plaskota-Kamecka, Dorota, Dziubinski, Marek. (2006): Model of the expansion of heavy metals in soil. *Ecol. Chem. Eng.* 13 (10), 1121-1132

- [POI 04] Poiteau, I., Landesmann, C., Giffault, E. & Reiller, P. (2004): Reproducibility of the Uptake of U(VI) onto Degraded Cement Pastes and Kalzium Silicate Hydrate Phases. *Radiochim. Acta* 92, 645-650
- [PRE 92] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. und Flannery, B. P. (1992): *Numerical recipes in Fortran, The art of scientific computing*, Cambridge University Press
- [SIM 03] Simunek, J., van Genuchten, M. T., und Gärdenas, A. (2003): Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone, *Journal of Hydrology* 272:14-35
- [SIM 08] Simunek, J., van Genuchten, M. T. (2008): Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS, *Vadose Zone Journal* 7 (2), pp. 782-797
- [SIM 09] Simunek, L., Huang, K., Sejna, M., und van Genuchten, M. T. (2009): The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably-saturated media, Version 4.14. Department of Environmental Sciences, University of California, Riverside, CA
- [SIM 09a] Simunek, L., van Genuchten, M. T., Sejna, M., Toride, N., Leij, F.J. (2009): Studio of analytical models for solving the convection dispersion equation, Version 2.07, University of California, Riverside, CA
- [STO 97] Storn, R., Price, K. (1997): Differential Evolution – A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces, *Journal of Global Optimization* 11:341-359
- [STR 99] Strand, P., Brown, J.E., Drozhko, E. Mokrov, Yu, Salbu, B., Oughton, D., Christensen, G.C., Amundsen, I. (1999): Biogeochemical behaviour of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in the artificial reservoirs of Mayak PA, Russia, *Sci. Total. Environ.* 241, 107
- [SUT 03] Sutton, M., Warwick, P. & Hall, A. (2003): Uranium(VI) Interactions with OPC/PFA Grout. *J. Environ. Monit.* 5, 922-928

- [SYE 98] Syed, H. S. (1998): Extrapolation studies on adsorption of thorium and uranium at different solution compositions on soil sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 237 (1-2), 125-128
- [SYS 02] Systat (2002): Table Curve 2D, Version 5.01, Systat Software Inc., Chicago, Illinois, USA
- [TAC 01] Tachi, Y., Shibutani, T., Sato, H., Yui, M. (2001): Experimental and modeling studies on sorption and diffusion of radium in bentonite, *Journal of Contaminant Hydrology* (47), 171-186
- [TCLP] Toxicity Characteristic Leaching Procedure:
<http://www.ehso.com/cssepa/TCLP>
- [TIT 98] Tits, J. , Bradbury, M.H. , Wieland, E, Mantovani, M. (1998): The Uptake of Cs, Sr, Ni, Eu and Th by CSH-Phases under high pH-Cement Pore Water Conditions. PSI, TM-44-98-01, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland
- [TIT 00] Tits, J., Wieland, E., Bradbury, M.H. , Dobler, J.P. (2000): The Uptake of Eu(III) and Th(IV) by Cement-type Minerals in the Alkaline Disturbed Zone of a Nuclear Waste Repository. In: *Applied Mineralogy* (Rammlmair, D., Mederer, J., Oberthür, Th., Heimann, R.B., Pentinghaus, H. (eds), Balkema, Rotterdam, 691-694
- [TIT 06] Tits, J., Iijima, K., Wieland, E., Kamei, G. (2006): The Uptake of radium by Calcium silicate hydrates and hardened cement paste. *Radiochim. Acta* 94, 637-643
- [TIT 08] Tits, J., Fujitsa, T., Harfouche, M., Dähn, R., Tsukamoto, M., Wieland, E. (2008): Radionuclide Uptake by calcium silicate hydrates: Case studies with Th(IV) and U(VI). PSI Bericht 08-XX, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland (in Press)
- [TOR 99] Toride, N., Leij, F. J., van Genuchten, M. T. (1999): The CXTFIT Code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, U. S. Salinity Laboratory, Riverside, California

- [TOY 02] Toyohara M., Kaneko, M. ., Mitsutsuka, N., H., Fujihara, H., Saito, N. , Murase, T. (2002): Contribution to understanding Iodine Sorption Mechanism onto Mixed Solid Alumina Cement and Calcium Compounds. *J. Nucl. Sci. Techn.* 39 (9), 950-956
- [VAN 04] Vanclooster, M., Boesten, J., Tiktak, A., Jarvis, N., Kroes, J. G., Munoz-Carpena, R., Clothier, B. E., Green, S. R. (2004): On the use of unsaturated flow and transport models in nutrient and pesticide management, In: Feddes, R. A., de Rooij, G. H. und van Dam, J. C.: *Unsaturated-zone Modeling*, Wageningen UR Frontis Series, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht. Seite 331-362
- [VER 07] Vereecken, H., Kasteel, R., Vanderborght, J., Harter, T. (2007): Upscaling hydraulic properties and soil water flow processes in heterogeneous soils: A review, *Vadose Zone Journal* 6:1-28
- [WAN 93] Wang, R.S., Chau, A.S.Y., Liu, F., Cheng,H., Nar, P, Chen, X.M., Wu, Q.Y.(1993): Studies on the adsorption and migration of radium in natural minerals., *J. Radanal. Nucl. Chem.* 171 (2), 347-64
- [WER 03] Wersyn, P., Schwyn, B. (2003): *Project Opalinus Clay: Integrated Approach for the Development of Geochemical Databases Used for Safety Assessment.*, Nagra Technical Report NTB 03-06, Nagra, Wettingen, Switzerland
- [WIE 98] Wierczynsky, B., Helfer, S., Ochs, M., Skarnemark, G. (1998): Solubility Measurements and Sorption studies of thorium in cement pore water. *J. All. Comp.* 271-273, 272-276
- [WIE 00] Wieland, E., Tits, J., Spieler, P. , Dobler, J.P., Scheidegger, A.M. (2000): Update of nickel and strontium by a sulphate-resisting Portland Cement. In: *Applied Mineralogy* (Rammilmair, D., Mederer, J., Oberthür, Th., Heimann, R.B., Pentinghaus, H. (eds), Balkema, Rotterdam, 705-708
- [YOS 98] Yoshida, S., Muramatsu, Y., Uchida, S. (1998): Soil-solution distribution coefficients, K_{ds} , of I⁻ and IO₃⁻ for 68 japanese soils, *Radiochim. Acta* 82, 293-297

- [XU 06] Xu, D., Wang, X. K., Chen, C. L., Zhou, X., Tan, X. L. (2006): Influence of soil humic acid and fulvic acid on sorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite. *Radiochimica Acta* 94 (8), 429-434
- [ZHA 00] Zhao, P., Allen, P.G., Sylvester, E.R. & Viani, B.E. (2000): The Partitioning of Uranium and Neptunium onto Hydrothermally Altered Concrete. *Radiochim. Acta* 88, 729-736
- [ZUR 96] Zurmühl, T., Durner, W. (1996): Modeling transient water and solute transport in a biporous soil, *Water Resources Research*, 32, 819-828

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1	Vergleich der analytischen Lösungen der CDE (Gleichung (3.25) und (3.28)) für den Fall einer initial mit einem Stoff beladenen Matrix für verschiedene Werte des linearen Verteilungskoeffizienten K_D	23
Abb. 4.1	Aufbau eines Versuchscontainers.....	40
Abb. 4.2	Übersicht über den Berechnungsplan für die 8 Versuchsfässer.....	42
Abb. 5.1	Kumulative Bewässerung, kumulativer Ausfluss aus den Fässern und die aus der Wasserbilanz sowie den initialen Wassergehalten berechneten profilgemittelten Wassergehalte für die Fässer 3 und 4	54
Abb. 5.2	Messwerte der Matrixpotenziale und volumetrischen Wassergehalte in allen Messebenen von Fass 3 (erste 230 Versuchstage)	55
Abb. 5.3	Messwerte der Matrixpotenziale und volumetrischen Wassergehalte in allen Messebenen von Fass 4 (erste 230 Versuchstage).....	56
Abb. 5.4	Durch inverse Modellierung mit dem van Genuchten/Mualem Modell identifizierte hydraulische Funktionen der Substrate in den Fässern 3 und 4	57
Abb. 5.5	In Fass 3 gemessene und simulierte Matrixpotenziale und kumulierter Ausfluss in dem Zeitraum, der für die inverse Parameterschätzung verwendet wurde	58
Abb. 5.6	In Fass 4 gemessene und simulierte Matrixpotenziale und kumulierter Ausfluss in dem Zeitraum, der für die inverse Parameterschätzung verwendet wurde	59
Abb. 5.7	Validierung der hydraulischen Parametrisierung für Fass 3; Messdaten liegen nicht in dem Zeitraum, der für die Parameterschätzung verwendet wurde.....	60

Abb. 5.8	Validierung der hydraulischen Parametrisierung für Fass 4; Messdaten liegen nicht in dem Zeitraum, der für die Parameterschätzung verwendet wurde; Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung	61
Abb. 5.9	Kumulative Bewässerung, kumulativer Ausfluss aus den Fässern und die aus der Wasserbilanz sowie den initialen Wassergehalten berechneten profilmittelten Wassergehalte für die Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung	62
Abb. 5.10	Gemessene und durch inverse Modellierung angepasste kumulierte Ausflüsse aus den Fässern ohne bodenhydrologische Instrumentierung.....	63
Abb. 5.11	Durch inverse Modellierung identifizierte bodenhydraulische Funktionen nach dem VGM-Modell für die Fässer ohne bodenhydrologische Instrumentierung	64
Abb. 5.12	Mit dem MIM invers simulierte Tracerdurchbrüche unter Verwendung der zuvor bestimmten hydraulischen Eigenschaften (Linien) sowie die entsprechenden Messwerte (Kreise).....	69
Abb. 5.13	Mit dem MIM invers simulierte Tracerdurchbrüche (Linien) sowie die entsprechenden Messwerte (Kreise); zusätzlich zu den invers bestimmten MIM-Parametern wurde der Residualwassergehalt manuell angepasst.....	70
Abb. 5.14	Simulation der kumulativen Ausflüsse unter Verwendung der bei der Stofftransportsimulation angepassten Residualwassergehalte (Linien) sowie gemessene kumulative Ausflüsse (Kreise).....	71
Abb. 5.15	pH-Werte der Perkolate aus den Fässern 1 bis 8.....	72
Abb. 5.16	Stoffaustrag Fass 1 (Normalbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)	73

Abb. 5.17	Stoffaustrag Fass 2 (Normalbeton, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)	74
Abb. 5.18	Stoffaustrag Fass 3 (Strahlenschutzbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)	75
Abb. 5.19	Stoffaustrag Fass 4 (Strahlenschutzbeton, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)	76
Abb. 5.20	Stoffaustrag Fass 5 (Zementmörtel, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 20 mm)	77
Abb. 5.21	Stoffaustrag Fass 6 (Strahlenschutzbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤ 45 mm)	78
Abb. 5.22	Stoffaustrag Fass 7 (Strahlenschutzbeton, matrixgebunden kontaminiert, Korngröße ≤ 45 mm)	79
Abb. 5.23	Stoffaustrag Fass 8 (Strahlenschutzbeton, oberflächlich kontaminiert, Korngröße ≤ 45 mm)	80
Abb. 5.24	Simulierte Urankonzentrationen (Linien) im Ausfluss der Versuchscontainer mit matrixgebunden (blau) und oberflächlich (rot) kontaminiertem Bauschutt	83
Abb. 5.25	Simulierte Thoriumkonzentrationen (Linien) im Ausfluss der Versuchscontainer mit matrixgebunden (blau) und oberflächlich (rot) kontaminiertem Bauschutt	84
Abb. 5.26	Simulierte Iodkonzentrationen (Linien) im Ausfluss der Versuchscontainer mit matrixgebunden kontaminiertem Bauschutt	85
Abb. 5.27	pH-Wert-Entwicklung der Lösungen in Batchversuchen und in den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	109

Abb. 5.28	<i>Ca</i> -Entwicklung der Lösungen in Batchversuchen und in den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	109
Abb. 5.29	<i>S</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	110
Abb. 5.30	<i>Na</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	110
Abb. 5.31	<i>Sr</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	111
Abb. 5.32	<i>Cs</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	111
Abb. 5.33	<i>U</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	112
Abb. 5.34	<i>Th</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	112
Abb. 5.35	<i>Ra</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	113
Abb. 5.36	<i>I</i> -Entwicklung in der Lösung in Batchversuchen und den Modellierungen mit EQ3/6 und PHREEQC bei der Auslaugung von homogen kontaminiertem Schwerbeton durch Regenwasser.....	113

Abb. 6.1	Szenarien des Radionuklidaustrags aus einer 10 m hohen Schüttung für wassergesättigte und wasserungesättigte Bedingungen.....	116
Abb. 6.2	Szenarien des Radionuklidaustrags aus einer 10 m hohen Schüttung für verschiedene Kombinationen von Transportparametern.....	122

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1	Chemische Zusammensetzung der Baustoffe – Hauptelemente.....	34
Tab. 4.2	Mittlere chemische Zusammensetzung der Baustoffe – Kontaminanten	34
Tab. 4.3	Chemische Zusammensetzung der Kontaminationslösung (Dichte bei 25 °C = 0,99708 g/cm ³).....	35
Tab. 4.4	Radium-haltiges Ausgangspräparat.....	36
Tab. 4.5	Chemische Zusammensetzung des synthetischen Regenwassers für die Perkolationsversuche.....	36
Tab. 4.6	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Elementanalytik mittels ICP-AES.....	37
Tab. 4.7	Angaben zur ICP-MS-Analytik der Kontaminanten.....	37
Tab. 4.8	Angaben zur Alphaspektrometrie-Analytik der Kontaminanten.....	38
Tab. 4.9	Kombinationen von Betonarten, Korngrößenfraktionen und Kontaminationsmethoden	41
Tab. 5.1	Überblick über die durch inverse Simulation geschätzten Parameter für die acht Versuchsfässer	68
Tab. 5.2	Gesamtkonzentration der Radionuklide Uran ²³⁸ , Thorium ²³² , Iod ¹²⁷ und Radium ²²⁶ in den Materialien und entsprechende fließgemittelte Konzentrationen (FG Konz.) in den Perkolatproben.....	89
Tab. 5.3	K_D -Werte der Radionuklide Uran ²³⁸ , Thorium ²³² , Iod ¹²⁷ und Radium ²²⁶ für die acht Versuchsfässer	90
Tab. 5.4	Sorption von Uran ²³⁸ an Baustoffen	93
Tab. 5.5	Sorption von Thorium ²³² an Baustoffen.....	94

Tab. 5.6	Sorption von Iod an Baustoffen.....	95
Tab. 5.7	Sorption von Radium an Baustoffen.....	96
Tab. 5.8	Vergleich verschiedener Verfahren zur Feststellung der Auslaugbarkeit von Abfällen	105
Tab. 5.9	Ergebnisse der Batchversuche mit Schwerbeton in Regenwasser.....	105
Tab. 5.10	Eingabedaten für Schwerbeton in der Modellierung.....	107
Tab. 5.11	Eingabedaten für das Regenwasser in der Modellierung	107
Tab. 6.1	Die im Rahmen der Szenarioanalyse mit der CDE behandelten Fälle....	116
Tab. 6.2	Die im Rahmen der Szenarioanalyse mit dem MIM behandelten Fälle für den ungesättigten Wasserfluss	119
Tab. 6.3	Übersicht über alle Szenarien, die mit dem MIM simuliert wurden	120

A Anhang

Der auf der beiliegenden CD-ROM abgespeicherte Anhang umfasst die folgenden Inhalte:

- Anhang 1: Literaturrecherche zur Sorption von Radionukliden an zementhaltigen Baumaterialien und Böden
(Dateiformat: PDF)
- Anhang 2: SOP32: Herstellung von Normalbeton-, Schwerbeton- und Mörtelproben sowie U-, Th-, Ra-, J-haltigen Kontaminationslösungen
(Dateiformat: PDF)
- Anhang 3: Experimentelle Bestimmung der Sorptionsisothermen von Uran, Thorium und Iod an Bauschutt
(Dateiformat: PDF)
- Anhang 4: Messdaten-Datenbank AURA
(Dateiformat: MDB/MS Access)
- Anhang 5: AURA Hydrus1D Software Package, TU Braunschweig
(Dateiformate: diverse)
- Anhang 6: Datenbasen für die Gleichgewichtsmodellierung
(Dateiformate: DAT, YMP, BFS)
- Anhang 7: Input-Files für EQ3/6 und PREEQEC
(Dateiformate: diverse)
- Anhang 8: Herstellungsprotokolle unterschiedlicher Kontaminationstypen bei Normalbeton, Schwerbeton sowie Zementmörtel
(Dateiformat: PDF)

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum

85748 Garching b. München

Telefon +49 89 32004-0

Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200

10719 Berlin

Telefon +49 30 88589-0

Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 531 8012-0

Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de

ISBN 978-3-939355-33-5